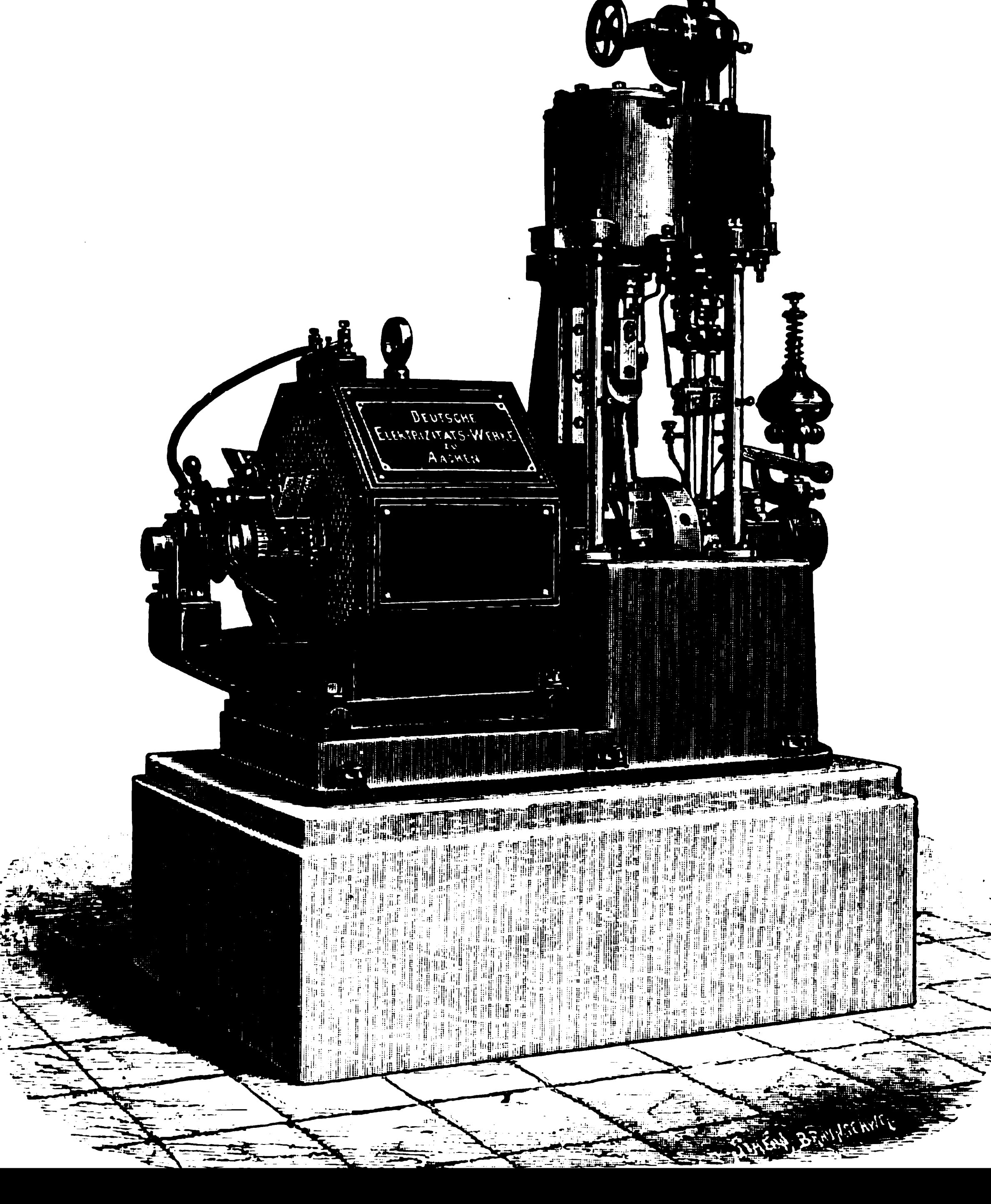
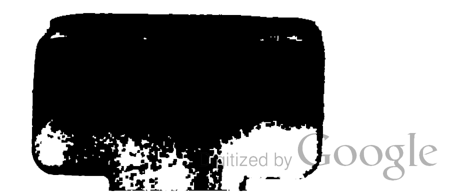


Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle

Bernhard Neumann


Google

Theorie und Praxis

der

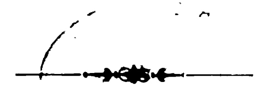
Analytischen Elektrolyse

der Metalle.

Von

Dr. phil. Bernhard Neumann,
Assistent für Hüttenkunde an der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.

Mit 65 in den Text gedruckten Abbildungen.



Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1897.

Vorwort.

Bis jetzt existieren im Buchhandel zwei Bücher, welche die Elektrolyse zu analytischen Zwecken behandeln, das eine ist von Al. Classen verfasst, das andere von Ed. Smith (ins Deutsche übersetzt von Ebeling). Beide behandeln in der Hauptsache die eigenen Methoden der Verfasser, wenn auch einige andere Methoden mit angegeben sind. Die analytische Elektrolyse hat sich inzwischen in die verschiedenen technischen Laboratorien Eingang verschafft und ist dort ein geschätztes Hilfsmittel und ein brauchbarer Ersatz für manche analytische Methode geworden. Die in der Technik üblichen und ausschliesslich gebrauchten Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Metalle sind in jenen Büchern nur nebensächlich angedeutet; ausserdem sind die Angaben der Stromstärken immer noch in Kubikcentimetern Knallgas angegeben; die Spannung ist ganz unberücksichtigt geblieben. In dem vorliegenden Buche sind diese Mängel beseitigt. Bei der Besprechung der Elektrolyse der einzelnen Metalle sind die technisch wichtigen an die Spitze gerückt, ausführlich beschrieben und mit genauen Angaben über Stromstärke, Spannung, Temperatur u. s. w. versehen, so dass sie leicht mit Erfolg auch von Ungeübteren wiederholt werden können. Die wichtigeren andern Methoden sind selbstredend auch nicht vergessen, wobei die Vorzüge oder Nachteile der einzelnen Methoden besprochen werden. Nach einem Abschnitt über Metalltrennungen folgt eine Auswahl angewandter Beispiele, an denen gezeigt wird, wo bei der Untersuchung von Metallen, Legierungen, Hüttenprodukten, Erzen, die Elektrolyse bereits praktisch Verwendung gefunden hat, oder mit Nutzen Anwendung finden könnte.

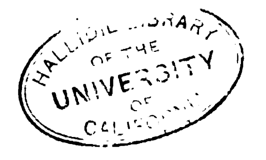
Nachdem die neuere Theorie zur Erklärung elektrischer Vorgänge immer mehr an Verbreitung gewinnt, so ist es sicher an der Zeit, dass auch die Werke über Elektrolyse, analytische wie technische, mit den entsprechenden Angaben oder Hinweisen versehen werden.

Verfasser hat daher den ersten grösseren Abschnitt ganz den auf die Elektrolyse bezüglichen Anschauungen der neueren Theorie gewidmet. Es werden die nötigen Gesetze und die bei der Elektrolyse auftretenden Erscheinungen besprochen und im Sinne dieser Theorie erklärt, ausserdem ist als Anhang an das Kapitel über die Stromquellen die Theorie der Voltaschen Ketten und der Akkumulatoren angeschlossen. Die gebräuchlichsten Strom-Mess- und Regulier-Apparate sind besonders besprochen. Überhaupt soll dem Studierenden sowohl, wie dem in der Praxis stehenden Analytiker, ein Buch in die Hand gegeben werden, welches ihn über alle einschlägigen Verhältnisse orientiert und welches ihm die zum Verständnis der elektrochemischen Vorgänge nötigen theoretischen Erklärungen, Gesetze u. s. w. angiebt, aber auch die praktische Seite, mehr als bisher geschehen, hervorhebt und ihn bei der Auswahl der Methoden und bei Fragen über Einrichtung und Behandlung von Instrumenten und Stromquellen nicht im Stich lässt. Reichliche Litteraturangaben sind als nützliches Beiwerk erachtet worden.

Stolberg (Rheinl.), September 1896.

Dr. B. Neumann.

Inhalts-Übersicht.



Einleitung.

Im Jahre 1792 begann Volta sich mit dem Studium der Entdeckung Galvanis zu befassen, und aus diesen Arbeiten entstanden die nach ihm benannten Ketten. Seit jener Zeit sind nun eine grosse Anzahl Apparate aus Leitern erster und zweiter Klasse zusammengestellt worden, die zur bequemen Erzeugung des elektrischen Stromes dienen sollten. Es konnte dabei nicht ausbleiben, dass auch die Wirkungen der verschiedenen Elemente oder Säulen näher studiert wurden und dass die dabei auftretenden Erscheinungen eine eingehendere Beachtung fanden. Eine der frühesten Beobachtungen war diejenige, dass Wasser, welches, wie man sich damals ausdrückte, »mit Schwefelsäure sauer gemacht« war, durch den elektrischen Strom in seine Bestandteile: Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wurde. Auch die Zerlegung der Metallsalz-Lösungen und die leichte Ausscheidung des metallischen Bestandteils, meist als metallischer Überzug der einen Elektrode, wurde bald gefunden. Ende der dreissiger Jahre sehen wir, wie diese Abscheidungen bereits praktische Anwendung finden. Jacobi, der als Erfinder der Galvanoplastik gelten muss, stellte bereits 1839 galvanoplastische Abformungen von verschiedenen Gegenständen her, die er der Petersburger Akademie vorlegte. Auch andere Forscher müssen sich gleichzeitig schon lebhatft mit der elektrolytischen Zersetzung von Metallsalz-Lösungen befasst haben, denn 1840 und in den folgenden Jahren sind eine Anzahl Vorschriften veröffentlicht, zur Herstellung von Lösungen, aus denen sich gewisse Metalle besonders schön und zuverlässig ausfällen lassen. So scheiden z. B. 1840 Ruolz, Elkington, de la Rive Gold und Silber aus Cyankalium-Lösung, 1841 Kupfer und Nickel ebenfalls aus Cyankalium, Zinn aus Natronlauge aus. Zunächst waren alle diese Ausfällungen nur für galvanoplastische Zwecke bestimmt; da sich aber auf diese Weise schon sehr geringe Mengen Metall abscheiden und nachweisen liessen, so wurden derartige

Methoden aufgesucht, um den quantitativen Nachweis von Metallen, namentlich giftigen, in Nahrungsmitteln u. s. w. zu ermöglichen (Bloxam, Morton). Für gewisse Zwecke ist diese Methode noch heute im Gebrauch. Schon 1805 hatte Davy gelegentlich in seinen Arbeiten angedeutet, dass sich der elektrische Strom zur chemischen Analyse werde benutzen lassen; als eigentlicher Begründer der elektrochemischen Analyse ist jedoch der (ältere) Antoine Becquerel zu bezeichnen. Er lehrte bereits 1830 ein praktisches Verfahren kennen, um kleine Mengen Blei und Mangan, die sich als Superoxyde an der Anode abschieden, von anderen Metallen zu trennen. Er zeigte ferner, dass sich aus einer bestimmten Menge Manganacetat in gewisser Zeit alles Mangan als Superoxyd abscheiden lasse. Aber erst seit Anfang der sechziger Jahre begann man die elektrolytischen Abscheidungen als Hilfsmittel und als Ersatz für quantitative analytische Methoden zu benutzen. W. Gibbs trennte 1864 Kupfer und Nickel aus Nickelmünzen durch Elektrolyse. 1865 veröffentlichte C. Luckow eine stattliche Anzahl von Versuchen und zeigte, aus welchen Lösungen sich quantitative Fällungen der Metalle erzielen lassen. Er erhielt 1867 von der Mansfeldschen Ober-Berg- und Hütten-Direktion einen Preis für seine elektrolytische Kupferprobe zur Bestimmung des Kupfergehaltes in den Mansfelder Schiefern. Seit dieser Zeit hat die Anwendung der Elektrolyse sowohl zu analytischen Zwecken wie auch zu technischen, eine grosse Verbreitung gefunden. Während nun die wichtigsten Thatsachen, z. B. die mehr oder minder gute oder schnelle Metallabscheidung aus verschiedenen Lösungen, die Schwankungen im Stromverbrauche, die Ausscheidung wechselnder Produkte aus derselben Lösung je nach den Stromverhältnissen, Einfluss der Wärme u. s. w. längst bekannt waren, fehlte es bis vor wenigen Jahren gänzlich an einer Theorie, welche diese Erscheinungen in anschaulicher Weise hätte erklären können. Derselbe Mangel betraf die Vorgänge in den stromerzeugenden Elementen. Zwar war gleich am Anfange dieses Jahrhunderts ein heftiger Streit entbrannt zwischen den Anhängern der Kontakttheorie und denen der chemischen Theorie über die Entstehung des elektrischen Stromes in galvanischen Ketten, derselbe hat auch bis vor wenige Jahrzehnte gewährt, ohne dass jedoch die eine oder andere Theorie vermocht hätte, eine klare Vorstellung über die Vorgänge zu geben. Erst im Laufe der letzten Jahre ist es gelungen, mit Hilfe der osmotischen Theorie den Mechanismus der Strombildung in einfacher Weise klar zu legen. In der gleichen Weise wie die Entstehung des Stromes in Voltaschen

Ketten erst jetzt eine ungezwungene Veranschaulichung gefunden hat, ist es auch erst möglich geworden, einen tieferen Einblick in den Vorgang der Leitung des elektrischen Stromes im Elektrolyten und in die Natur der Begleiterscheinungen zu thun, nachdem durch die Forschungen der physikalischen Chemie in den letzten 20 Jahren die Theorie der Lösungen und die Theorie der elektrolytischen Dissociation verschiedene vorher rätselhafte Erscheinungen aufgeklärt hatten. Es wird deshalb auch nicht überflüssig sein, auch am Anfang dieses Buches die zum Verständnis der Erscheinungen bei der elektrolytischen Metallanalyse und die über die Erzeugung des elektrischen Stromes gewonnenen Anschauungen der heute herrschenden Theorie hier kurz wieder zu geben[1].

---

1) Zum genaueren Studium der historischen Entwickelung der Elektrochemie sei verwiesen auf: W. Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre. Leipzig. Veit & Comp.

I. Abschnitt.

Theorie der Elektrolyse.

Mit dem Namen Elektrolyse bezeichnet man die chemischen Vorgänge und Veränderungen, welche der elektrische Strom bei seinem Durchgange durch einen flüssigen Leiter (Leiter zweiter Klasse) unter Bewegung von Massenteilchen hervorbringt. Faraday, von dem alle diese noch heute giltigen Benennungen stammen, nannte die Stoffe, welche in gelöstem oder geschmolzenem Zustande den Strom in dieser Weise leiten, also die Leiter zweiter Klasse, Elektrolyte. Die Leiter erster Klasse, die den Strom dem Elektrolyten zuführen, bezeichnet man, soweit es die Berührungsfläche zwischen Leitern erster und zweiter Klasse betrifft, mit dem Namen Elektroden. Der elektrolysierende Strom bringt nun an den Elektroden eine Potentialdifferenz zu stande, durch welche eine Bewegung der im Elektrolyt vorhandenen Massenteilchen, Ionen genannt, erfolgt. Die substanziell verschiedenen Massenteilchen verschieben sich in verschiedener Richtung; die in der Richtung des positiven Stromes wandernden Teilchen nennt man: Kationen, die andern, in umgekehrter Richtung sich bewegenden: Anionen. Ebenso unterscheidet man bei den Elektroden diejenige, nach welcher die Kationen wandern, als Kathode, diejenige, der die Anionen zustreben, als Anode. Durch das Herantreten der Ionen an die Elektroden entstehen Veränderungen an letzteren, die sehr verschiedener Natur sein können.

---

1. Kapitel.

Erscheinungen der Elektrolyse.

Leitet man durch einen Elektrolyten einen elektrischen Strom, so tritt eine Wanderung der verschiedenartigen Ionen nach verschiedenen, d. h. entgegengesetzten Seiten ein; demnach müssen auch die an den Elektroden abgeschiedenen Produkte voneinander ver-

schieden sein. Am durchsichtigsten gestalten sich die Verhältnisse bei der Elektrolyse, wenn der Elektrolyt, gleichgültig ob in gelöstem oder geschmolzenem Zustande, nur aus zwei Bestandteilen oder aus Base und Säurerest besteht. Wählt man als Beispiel Zinkchlorid oder Kupferchlorid, setzt beide der Einwirkung des Stromes aus, so setzt sich bei genügend starkem Strome an der Kathode bald Zink oder Kupfer ab. Chlor wandert nach der Anode, wo es, vorausgesetzt dass die Anode aus möglichst wenig porösem und ziemlich unangreifbarem Material besteht (Chlor greift nämlich schliesslich alle Elektroden an), sich in Form von Gasblasen abscheidet und entweicht. Schmilzt man Zinkchlorid oder besser Bleichlorid in einem Tiegel oder einem angewärmten Pfeifenkopfe aus rotem Thon und leitet einen Strom durch die Masse, indem man eine Stricknadel durch das lange gerade Ende als Kathode, in den Kopf aber einen Kohlenstab als Anode einführt, so nimmt die Zersetzung denselben Verlauf: am Boden des Kopfes sammeln sich Tropfen geschmolzenen Bleies an, während ein Teil des Chlors am Kohlenstabe entweicht. Elektrolysiert man Salzsäure zwischen Platinelektroden, so sind die Ionen Wasserstoff und Chlor. Wasserstoff scheidet sich wie die Metalle an der Kathode ab und kann, wie die andern Gase, je nach der Beschaffenheit der Elektrode, von derselben teilweise festgehalten, eingeschlossen (occludiert) werden. Bei den eben angeführten Verbindungen, die sich nur aus zwei Bestandteilen zusammensetzen, treten die Zersetzungsprodukte direkt an die Elektroden. Wie verhalten sich nun Körper, die aus mehreren Elementen bestehen? Im allgemeinen tritt immer eine solche Zweiteilung beim Durchgang des Stromes auf, gleichgültig ob die Molekeln des Elektrolyten einfach oder kompliziert zusammengesetzt sind.

Berzelius, welcher annahm, dass sich die Salze aus zwei Bestandteilen, nämlich Base (Oxyd) und Säure (Anhydrid) zusammensetzten, und welcher infolgedessen z. B. Kaliumsulfat mit der Formel $K_2 O \cdot S O_3$ schrieb, vertrat die Ansicht, dass diese beiden Bestandteile sowohl bei chemischen Reaktionen aufeinander wirken, als auch bei der Elektrolyse als solche wandern und abgeschieden werden müssten. Um nun diese Erklärung mit den Thatsachen in Uebereinstimmung zu bringen, war er genötigt, noch eine besondere Wirkung des Stromes auf das Wasser und die Zerlegung des letzteren in seine Bestandteile anzunehmen. Die Abscheidung von Metallen aus Neutralsalz-Lösungen ging also nach seiner Ansicht in der Weise vor sich, dass das Metall als Oxyd zur Kathode wanderte und erst dann

durch den von der Spaltung des Wassers stammenden Wasserstoff reduziert und als Metall abgeschieden wurde. Die Halogensalze passten nun überhaupt nicht in dieses System, und er hatte dieselben deshalb ursprünglich der Analogie wegen als sauerstoffhaltige Verbindungen angesehen. Daniell beseitigte diese Widersprüche und bewies, dass die Salze einheitlich als Verbindungen des Metalles mit einem Säurerest aufzufassen sind. Letzterer kann dann entweder ein Halogen oder eine zusammengesetzte Gruppe verschiedener Elemente sein. Der Wasserstoff ist seinem Verhalten nach zu den Metallen, die Hydroxylgruppe der verschiedenen Basen dagegen zu den Säureresten zu zählen. Die Säuren sind also Wasserstoffsalze, die Basen Salze, deren Säurerest Hydroxyd ist. Daniell zeigte weiter, dass z. B. Kaliumsulfat bei der Elektrolyse zwischen Platinelektroden ebenso wie die andern Salze zerfalle in das Metallion K und das Säureion SO_4. Diese Bestandteile verlieren an den Elektroden ihre Elektricitätsmengen und wirken nun sekundär auf das Wasser ein[1]): Kalium setzt sich mit Wasser um:

$$K_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2,$$

das nach der Anode wandernde SO_4-Ion ebenso:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O.$$

Die entstehenden Produkte sind also an der Kathode Alkali und Wasserstoff, an der Anode Säure und Sauerstoff. Die gebildeten Mengen Säure und Alkali sind den entsprechenden entwickelten Gasmengen äquivalent. Dass sich thatsächlich an der einen Elektrode Kalilauge, an der andern Schwefelsäure bildet, lässt sich am besten in einem Schenkelrohre beobachten, wenn man der Flüssigkeit am Anfang der Elektrolyse etwas Lackmustinktur zugesetzt hat; die saure Lösung färbt sich rot, die alkalische blau. Dass aber nun wirklich bei der Elektrolyse von Kaliumsulfat K und SO_4 die Produkte sind, welche durch den Strom nach den Elektroden wandern, lässt sich leicht dadurch sichtbar machen, dass man in ein Gefäss Quecksilber giesst, mit Kaliumsulfat-Lösung überschichtet und das Quecksilber bei starken Strömen als Kathode benutzt. Es bildet sich Kaliumamalgam, welches von dem Elektrolyten getrennt, durch Behandlung mit Wasser leicht den Nachweis von Kalium vor Augen führt. Wasser beteiligt sich bei der Stromleitung nur in geringem Grade. Die Ansicht von Berzelius, dass bei der Elektrolyse von Kaliumsulfat nebenher noch

1) Für die noch immer gebräuchliche Annahme der sekundären Umsetzung hat die neuere Theorie, wie später gezeigt wird, eine einfachere Erklärung gefunden.



reichlich Wasser durch den Strom zerlegt würde, musste unrichtig sein, was Daniell dadurch bewies, dass er in den Stromkreis ein Voltameter mit verdünnter Schwefelsäure einschaltete. Die bei beiden Elektrolysen erhaltenen Gasmengen waren äquivalent. Bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure werden, wie leicht ersichtlich ist, dieselben Gase: Wasserstoff und Sauerstoff, frei, wie bei der Elektrolyse von Kaliumsulfat.

In den Elektrolyten (Leiter zweiter Klasse) erfolgt die Bewegung der Elektricität in der Weise, dass von der positiven Seite des Stromkreises nach der negativen die Metalle, metallähnliche Radikale der Salze und Basen, sowie der Wasserstoff der Säuren wandern; in entgegengesetzter Richtung wandern die Säurereste oder die entsprechenden Elemente, wie die Halogene, und das Hydroxyl der basischen Körper. Man kennt kein Element oder Ion, welches sowohl als Kation und als Anion auftreten kann. Als Kationen zu bezeichnen sind also: die Metalle, Wasserstoff und Radikale NH_4, organische Substitutionsprodukte von NH_4, PH_4, AsH_4, ferner SR_3, SeR_3, TeR_3 u. s. w., wobei R Kohlenwasserstoff-Radikale sind; als Anionen die übrigbleibenden Reste leitender Verbindungen; OH, Cl, Br, J, NO_2, NO_3, ClO_3, ClO_4, SO_4, SeO_4, PO_4, AsO_4 u. s. w. Im allgemeinen kann man sagen: Anion ist alles, was mit Wasserstoff oder Metall verbunden, Kation alles, was mit Halogen oder einem Säurerest verbunden, einen Elektrolyten bildet. Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur sind Anionen, kommen aber meist nur als: OH, SH, SeH, TeH vor. Die Ionen sind nun nicht alle mit derselben Wertigkeit behaftet, sondern man muss solche von verschiedener Wertigkeit annehmen; so ist z. B. Zink zweiwertig Zn^{II}, Wismut dreiwertig Bi^{III}; ebenso Antimon Sb^{III}; Mangan zweiwertig Mn^{II} u. s. f.; ebenso ist es bei den Anionen: $SO_4{}^{II}$, $PO_4{}^{III}$. Man kennt auch Metall- und Säureionen, die mit wechselnder Wertigkeit behaftet sind. So treten die folgenden Metalle in den mit römischen Ziffern bezeichneten Wertigkeiten auf: Fe^{II}, Fe^{III}, Cu^{I}, Cu^{II}, Hg^{I}, Hg^{II}, Au^{I}, Au^{III}, Sn^{II}, Sn^{IV} u. s. f., in gleicher Weise auch die Anionen: $Fe\overset{III}{(CN)}{}^6$ und $Fe\overset{IV}{(CN)}{}^6$, $\overset{I}{Mn}O_4$ und $\overset{II}{Mn}O_4$.

Da man, wie vorher gezeigt wurde, auch die Säuren und die Basen als Salze auffassen kann, so sprach Hittorf ganz allgemein den Satz aus: Elektrolyte sind Salze; sie zerfallen bei der Elektrolyse in dieselben Atome oder Atomgruppen, welche sie bei chemischen Reaktionen untereinander austauschen. Später hat sich gezeigt, dass

man sagen kann, alle unsere chemischen Reaktionen sind ausschliesslich Ionenreaktionen, d. h. es werden Elemente oder Gruppen durch die üblichen Reagentien nur dann nachgewiesen, wenn sie als Ion vorhanden sind, also z. B. Chlor im Kochsalz oder Salzsäure durch Silbernitrat. In Chlorsubstitutionsprodukten der Essigsäure oder im Chloroform ist durch Silbernitrat kein Chlor nachweisbar, denn die Ionen der Chloressigsäure sind Na oder H und $CH_2\,Cl \cdot COO$. Dasselbe gilt vom Nachweis des Eisens im Eisenchlorid oder Sulfat, im Gegensatz zum Blutlaugensalz; denn der Zerfall in Ionen verläuft wie folgt: $Fe_2 \mid Cl_6$; $Fe \mid SO_4$; aber $K_4 \mid Fe(CN)_6$.[1])

Unterwirft man nun derartige Salze der Elektrolyse, so findet man, dass bei Salzen wie Eisenchlorid, als Ionen die Bestandteile wandern, wie sie durch Reaktionen nachgewiesen werden. Diese kommen dann auch an den Elektroden zur Abscheidung. Bei der Elektrolyse von Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz), bei dem sich Eisen als solches nicht nachweisen liess und demnach als Ion auch nicht vorhanden ist, wandert der ganze Komplex $Fe(CN)_6$ wie ein einfaches Ion nach der Anode; eine Eisenabscheidung an der Kathode findet nicht statt. Man bezeichnet in der Regel Salze, welche zwei verschiedene Basen enthalten, als Doppelsalze. Eigentliche Doppelsalze sind aber nur diejenigen, bei deren Elektrolyse beide metallische Bestandteile nach der Kathode wandern, während man diejenigen, wie das oben genannte Kaliumeisencyanür, bei dem nur das Kalium nach der Kathode geht, während der ganze andere Komplex mit dem zweiten Metalle der Anode zustrebt, mit dem Namen der »komplexen« Salze belegt hat. (Näheres hierüber wird noch bei dem Kapitel: Dissociation der Salze in Lösung besprochen werden.) Zu solchen komplexen Salzen gehören die Doppelsalze mit Cyankalium, mit oxalsauren und phosphorsauren Salzen und andere. Man kann die komplexen Salze ihrer Spaltung nach auffassen als binäre Salze, deren Anion ein komplexer Säurerest ist, also Ferrocyankalium $K_4 \mid Fe(CN)_6$ als Kaliumsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, Natriumplatinchlorür $Na_2 \mid PtCl_6$ als Natriumsalz der Platinchlorwasserstoffsäure, in derselben Weise die Cyanide: $K_2 \mid Ni(CN)_4$; $K \mid Ag(CN)$ oder Oxalate: $K_3 \mid Cr(C_2O_4)_3$. Während $K_2Zn(SO)_4$, das Kaliumzinksulfat, ein wirkliches Doppelsalz ist, entsteht beim Uebersättigen der Lösung mit Kalilauge das komplexe Kaliumzinkat $K_2Zn(OH)_4$, also das Kaliumsalz der Zinksäure. Ähnliche Salze existieren von Wismut, Arsen, Antimon.

1) Diese neueren Anschauungen auf die analytische Chemie übertragen, finden sich in: Ostwald, Theoretische Chemie.



Würde nun der als Anion wandernde Komplex bei der Elektrolyse als solcher bestehen bleiben, so wäre eine Abscheidung des in ihm enthaltenen Metalles ebensowenig möglich, wie der Nachweis durch eine chemische Reaktion. Einige dieser Komplexe bleiben thatsächlich fast ganz unverändert, andere dagegen zerfallen sekundär mehr oder weniger leicht; einige so schnell, dass man praktisch ein wirkliches Doppelsalz vor sich zu haben meint (z. B. Kaliumnickelcyanür). Bei dem eintretenden Zerfall des Anions wird der metallische Bestandteil Ion und wandert als Kation nach der Kathode, wo dann die Abscheidung des ursprünglich im Anion enthaltenen Metalles stattfindet. Gleich hier soll darauf aufmerksam gemacht werden, dass diese Art der sekundären Abscheidung für manche Metalle von praktischer Bedeutung geworden ist, sowohl für die elektrolytische Analyse als auch für die Galvanoplastik und Galvanostegie. Aus Lösungen solcher komplexen Salze fallen nämlich verschiedene Metalle als gleichmässige, zusammenhängende und festhaftende Niederschläge, die bei der Elektrolyse einfacher Salze entweder zur »Schwammbildung« neigen oder sich in krystallinischen oder dendritischen Gebilden abscheiden. So wird z. B. die Versilberung und Vergoldung »auf nassem Wege«, d. h. durch Elektrolyse, für technische Zwecke ausschliesslich aus Cyankalium-Doppelsalzlösungen vorgenommen. Hittorf entwirft von der Zerlegung des Kaliumsilbercyanides bei der Elektrolyse zwischen unangreifbaren Platinelektroden (wie sie für die elektrolytische Analyse ausschliesslich benutzt werden) folgendes Bild: Das Kation Kalium wandert nach der Kathode, das übrigbleibende Anion Silbercyanid $Ag(CN)_2$ geht nach der Anode, überzieht dieselbe; dabei wird gleichzeitig Cyangas frei. Nun wirkt aber auch das wandernde Kaliumion sekundär auf unzersetztes Salz: $K + KAg(CN)_2 = 2KCN + Ag$. Das frei gewordene Silber wandert nach der Kathode und scheidet sich dort ab, das neu gebildete Cyankalium dagegen löst an der Anode das abgeschiedene Silbercyanid $Ag(CN)_2$ wieder auf, bildet damit von neuem komplexes Salz, welches wieder in derselben Weise zersetzt wird, bis schliesslich alles Silber an der Kathode abgeschieden ist. Bei dem Prozesse der Versilberung benutzt man eine Anode aus Silberblech, dann löst das frei gewordene Anion $Ag(CN)_2$ ein Atom Silber von der Anode und bildet mit $2K(CN)$ wieder komplexes Salz. Die Zerlegung von Kaliumgoldchlorid $KAuCl_4$ geht in ähnlicher Weise vor sich; zunächst entstehen die beiden Ionen K und $AuCl_4$, das Anion $AuCl_4$ spaltet, namentlich bei wachsender Ver-

dünnung, leicht Chlor ab, so dass Goldtrichlorid übrig bleibt: $Au\,Cl_4 = Au\,Cl_3 + Cl$. Goldchlorid zerfällt dann sehr leicht in seine Bestandteile.

Elektrolysiert man zwischen unangreifbaren Elektroden eine etwas mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Ferrocyankalium $K_4\,Fe(CN)_6$ so entsteht, wenn die Lösung sehr verdünnt ist, nach einiger Zeit an der Anode Berliner Blau $[Fe_2]_2\,[Fe(CN)_6]_3$. Das Kaliumion geht nach Hittorf, an die Kathode und setzt sich dort mit Wasser um:

$$K_4 + 4\,HO_2 = 4\,KOH + H_4.$$

Es entweicht an der Kathode Wasserstoff. Der Rest $Fe(CN)_6$ geht nach der Anode und bildet in konzentrierten Lösungen, d. h. bei genügend vorhandenem Ferrocyankalium $K_4\,Fe(CN)_6$ einfach Kaliumferricyanid

$$3\,K_4\,Fe(CN)_6 + Fe(CN)_6 = 4\,K_3\,Fe(CN)_6.$$

Ist die Lösung stark verdünnt, so ist der Verlauf der Reaktion ein anderer, es entsteht Berliner Blau:

$$Fe(CN)_6 + 2\,H_2\,O = H_4\,Fe(CN)_6 + O_2 \text{ und}$$
$$7\,H_4\,Fe(CN)_6 + O_2 = 24\,HCN + (Fe_2)_2\,Fe(CN_6)_3 + 2\,H_2\,O.$$

Bei Anionen, die aus mehreren Elementen zusammengesetzt sind, besonders bei Resten organischer Säuren, kann man bei der Elektrolyse häufig die Thatsache beobachten, dass gleichartige Anionen gegenseitig aufeinander einwirken. Hierbei entstehen meist gasförmige Produkte, die entweder entweichen oder sich mit andern Ionen oder Komplexen in der Flüssigkeit wieder verbinden. Derartige Reaktionen gehen bei der Elektrolyse fast aller organischen Säuren und Salze vor sich.

Zersetzt man Ameisensäure, so verläuft der Prozess nach folgender Gleichung:

$$HCOOH = H + HCOO,$$
$$HCOO + HCOO = H_2 + 2\,CO_2,$$
$$2\,HCOO + H_2\,O = 2\,HCOOH + O.$$

An der Anode entweichen Kohlensäure und Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff. Bei der Elektrolyse von ameisensauren Alkalien entwickelt sich an der Kathode infolge der Einwirkung des Alkalis auf das Wasser ebenfalls Wasserstoff; bei der Zersetzung von ameisensauren Metallsalzen scheiden sich natürlich die Metalle ab.

Die Elektrolyse der Essigsäure oder ihrer Salze gestaltet sich ähnlich:

$$2\,CH_3\,COOH = \begin{matrix} CH_3\,CO \\ CH_3\,CO \end{matrix}\!\!>\!O + O \;\Big|\; H_2$$

$$\begin{matrix} CH_3\,CO \\ CH_3\,CO \end{matrix}\!\!>\!O + O = 2\,CO_2 + C_2H_6.$$

Man kann auch annehmen, dass der Zerfall zweier Anionen $CH_3\,COO$ direkt vor sich geht:

$$2\,CH_3\,COOH = 2\,CH_3\,COO + H_2$$
$$2\,CH_3\,COO = C_2H_6 + 2\,CO_2.$$

Die Endprodukte an der Anode sind Äthan und Kohlensäure. Je nach der Konzentration der Lösung und Stärke des Stromes können aber auch noch andere Zersetzungsprodukte entstehen. Bourgoin fand nur Kohlenoxyd und Kohlensäure, Bunsen noch andere Produkte, Jahn bei schwacher Stromdichte nur Kohlensäure und Äthan.

Zersetzt man Oxalsäure oder deren Salze, so zerfällt der Säurerest des Anions direkt in 2 Molekeln Kohlensäure:

$$\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} = 2\,CO_2 \;\Big|\; H_2.$$

Wurde das Kaliumsalz der Elektrolyse unterworfen, so tritt die frei werdende Kohlensäure mit dem an der Kathode entstehenden Kaliumhydroxyd zu Kaliumhydrokarbonat zusammen:

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$$
$$2KOH + 2\,CO_2 = 2KHCO_3.$$

Bei Verwendung von Ammonsalzen entsteht Ammonhydrokarbonat, welches jedoch wieder in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt. Bei Metallsalzen scheidet sich nur Metall ab.

Weinsaure Salze geben bei der Elektrolyse an der Anode als Endprodukte Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoff, unter Bildung von wenig Formaldehyd und etwas Ameisensäure.

Metall-Doppelsalze eben genannter organischer Säuren finden bei der elektrolytischen Analyse gelegentlich Verwendung.

Bemerkt werden mag noch, dass von organischen Verbindungen nur diejenigen als wirkliche Elektrolyte anzusehen sind, welche ihrem salzartigen Charakter nach den anorganischen Salzen entsprechen.

---

2. Kapitel.
Das Gesetz von Faraday.

Wird ein elektrischer Strom durch verschiedene Körper geschickt, so kann die Elektricitätsbewegung in den Körpern in zwei verschiedenen Weisen stattfinden. Leiter erster Klasse, also Metalle, Legierungen, Kohle und einige andere Stoffe erfahren beim Durchgang des Stromes nur eine Erwärmung (nach dem Gesetz von Joule), aber sonst keinerlei materielle Veränderung. In den Leitern zweiter Klasse, den Elektrolyten, dagegen erfolgt die Elektricitätsbewegung nur in der Weise, dass gleichzeitig chemische Umänderungen vor sich gehen. Ein Reihe solcher Veränderungen beim Durchgang des Stromes durch gelöste oder geschmolzene Salze sind bereits im vorhergehenden Kapitel besprochen worden. Michael Faraday beschäftigte sich mit Messungen von Elektricitätsmengen und fand dabei das »Gesetz der festen elektrolytischen Aktion« 1833. Bei der Zerlegung eines Stoffes durch den elektrischen Strom ist nämlich die zerlegte Menge proportional der durchgegangenen Elektricitätsmenge und die gleichzeitig ausgeschiedenen Mengen der verschiedenen Stoffe stehen im Verhältnis der chemischen Äquivalentgewichte (das Äquivalent eines Elementes ist bekanntlich das Atomgewicht dividiert durch die Valenz). v. Helmholtz fasst das Gesetz in die Worte: Derselbe Strom macht in den verschiedenen Elektrolyten gleich viel Valenzen frei oder führt sie in andere Kombinationen über. Allgemein kann man also auch sagen: Alle Elektricitätsbewegung erfolgt in den Elektrolyten nur unter gleichzeitiger Bewegung der Ionen, und zwar so, dass mit gleichen Elektricitätsmengen sich chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Ionen bewegen. Das Faradaysche Gesetz besagt also direkt nichts über die Ausscheidung der Teilmolekeln an den Elektroden, sondern bezieht sich nur auf die Elektricitätsbewegung im Elektrolyten. Faraday selbst hat schon hervorgehoben, dass Stromleitung und Abscheidung der Zersetzungsprodukte an den Elektroden durchaus zu sondernde Erscheinungen sind. Wohl aber sind die Ausscheidungen der Ionen an den Elektroden das bequemste Mittel, um die Genauigkeit des Faradayschen Gesetzes zu prüfen. Das Gesetz hat sich bis jetzt bei allen Prüfungen als sehr streng erwiesen. Schaltet man in denselben Stromkreis hintereinander Lösungen von Silbernitrat, Kupfersulfat und Antimonchlorid, so geht dieselbe Elektricitätsmenge durch jedes Bad, es müssen die ausgeschiedenen

Metallmengen im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte stehen, also 107,6 g Silber : $^1/_2$63,3 g Kupfer : $^1/_3$119,6 g Antimon. Von den Säureresten werden dann gleichzeitig abgeschieden 1 NO_3, $^1/_2$ SO_4, $^1/_3$ Cl_3. Zur Ausführung eines praktischen Versuches benutzt man nach Lüpke[1]) am besten verdünnte Schwefelsäure, Kaliumsilbercyanid, salzsaure Kupferchlorür-Lösung, mit Salpetersäure versetzte Kupfersulfat-Lösung und eine Zinntetrachlorid-Lösung mit Ammoniumbioxalat. Als Elektroden benutzt man Platinbleche oder als Anode das im Elektrolyt enthaltene Metall. Ein von fünf Akkumulatoren gelieferter Strom, der 30 Minuten lang durch die Zellen ging, gab folgende Resultate:

Elektrolyt	I	II	III	IV	V
	H_2SO_4 1:12	$KAg(CN)_2$	$CuCl$	$CuSO_4$	$SnCl_4$
	− +	− +	− +	− +	− +
Elektrodenmaterial . .	*Pt Pt*	*Pt Ag*	*Pt Cu*	*Pt Cu*	*Pt Pt*
Menge der abgeschiedenen Kationen . . .	67 ccm *H*				
.	= 6,002 mg	650 mg *Ag*	380 mg *Cu*	190 mg *Cu*	170 mg *Sn*
Auf 1 mg *H* kommen	1 mg *H*	108,2 mg *Ag*	63,6 mg *Cu*	31,8 mg *Cu*	28,3 mg *Sn*
Atomgewicht	1	107,6	63,3	63,3	117,8
Fehler in Prozenten .	—	+ 0,6 %	+ 0,4 %	+ 0,4 %	— 4 %

Die Zahlen ergeben ein ganz übersichtliches Bild über den Verlauf, bei II und III sind die Metallionen Silber und Kupfer einwertig, bei IV zweiwertig, Zinn bei V vierwertig. Eine absolute Genauigkeit ist bei der Benutzung komplexer Elektrolyte nicht zu erwarten.

Auf der durch ausgedehnte Versuche festgestellten grossen Genauigkeit des Gesetzes in Bezug auf die Proportionalität der abgeschiedenen Metallmengen oder ausgeschiedenen Gasmengen beruht die Benutzung der später beschriebenen Voltameter.

In folgender Tabelle (S. 14) sind die elektrochemischen Äquivalente der für elektrolytische Zwecke in Betracht kommenden Elemente zusammengestellt, die ausgeschiedenen Mengen beziehen sich auf die Strommenge von 1 Ampère (= Einheit der Stromstärke) während einer Sekunde und sind in Milligrammen ausgedrückt, oder während einer Stunde, in Grammen.

Da, wie eben ausgeführt, eine gewisse Elektricitätsmenge äquivalente Mengen der verschiedenen Ionen im Elektrolyt bewegt, so

1) R. Lüpke, Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis. Berlin. Springer.

Element	Zeichen	Valenz	Atomgewicht	Elektrochemisches Äquivalent, Abscheidung durch 1 Ampère	
				in 1 Sekunde mg	in 1 Stunde g
Aluminium	*Al*	III	27,04	0,0938	0,3377
Antimon	*Sb*	III	119,6	0,4151	1,494
Arsen	*As*	III	74,9	0,260	0,936
Blei	*Pb*	II	206,4	1,0744	3,868
Cadmium	*Cd*	II	111,7	0,5814	2,093
Chlor	*Cl*	I	35,37	0,3682	1,326
Eisen	*Fe*	II	55,88	0,2909	1,047
Eisen	*Fe*	III	55,88	0,1940	0,6984
Gold	*Au*	III	196,7	0,6827	2,458
Kalium	*K*	I	39,03	0,4064	1,463
Kobalt	*Co*	II	58,6	0,3050	1,098
Kobalt	*Co*	III	58,6	0,2033	0,732
Kupfer	*Cu*	I	63,18	0,6578	2,368
Kupfer	*Cu*	II	63,18	0,3289	1,184
Magnesium	*Mg*	II	24,30	0,1265	0,4554
Mangan	*Mn*	II	54,8	0,2853	1,027
Mangan	*Mn*	III	54,8	0,1902	0,6848
Natrium	*Na*	I	23	0,2394	0,8620
Nickel	*Ni*	II	58,6	0,3050	1,098
Nickel	*Ni*	III	58,6	0,2033	0,732
Palladium	*Pd*	II	106,2	0,5528	1,990
Platin	*Pt*	IV	194,3	0,5078	1,1828
Quecksilber	*Hg*	I	199,8	2,080	7,488
Quecksilber	*Hg*	II	199,8	1,040	3,744
Sauerstoff	*O*	II	15,96	0,083	0,299
Silber	*Ag*	I	107,66	1,1183	4,026
Thallium	*Tl*	II	203,7	1,0604	3,8174
Wasserstoff	*H*	I	I	0,010411	0,03748
Wismut	*Bi*	III	207,3	0,7294	2,590
Zink	*Zn*	II	65,1	0,3389	1,220
Zinn	*Sn*	II	118,8	0,6184	2,226

kann man auch umgekehrt folgern, dass mit jedem Äquivalent eine bestimmte Elektricitätsmenge wandert. Äquivalente Mengen verschiedener Ionen haben also gleiche Kapazität, gleichen Fassungsraum für elektrische Energie, ähnlich wie nach dem Dulong-Petitschen Gesetz die Atomgewichtsmengen der Elemente gleiche Wärmekapazität haben. Wie gross ist nun diese Elektricitätsmenge? Weber und Kohlrausch waren die ersten, welche versuchten, die Elektricitätsmenge, welche an einem Gramm Wasserstoff befindlich ist, in absolutem Masse auszudrücken. Nach Versuchen von

F. und W. Kohlrausch und Lord Rayleigh hat sich ergeben, dass an einem Gramm Wasserstoff oder an einem Grammäquivalent eines beliebigen Ions 96537 Coulombs haften (Coulomb = Einheit der Elektricitätsmenge). Zum Transport von 1 Coulomb bedarf es also der 0,000010359 fachen Menge eines Grammäquivalentes eines beliebigen Ions.

Das Faradaysche Gesetz ist nun nicht so zu verstehen, als bedinge die gleiche Elektricitätsmenge bei den verschiedenen äquivalenten Stoffen den gleichen Aufwand an Arbeit, denn das Gesetz behandelt nicht die Arbeits- und Energieverhältnisse, sondern nur den einen Faktor der elektrischen Energie, die Strommenge, während der andere Faktor, die Spannung, ganz unberücksichtigt bleibt.

Im Anschluss hieran mögen kurz die Einheiten der elektrischen Grössen erwähnt werden. Die Einheit der elektrischen Energie ist gleich 10^7 absoluter Einheiten und heisst 1 Joule. Die Einheit des Potentials, der Spannung oder elektromotorischen Kraft ist das Volt, dasselbe ist so bestimmt, dass das Element von Latimer Clark eine elektromotorische Kraft von 1,437 Volt bei 15 Grad C. hat (für jeden Grad Abweichung ist eine Korrektion von — 0,0010 (t—15) hinzuzufügen); ein Daniell-Element ist ungefähr 1,1 Volt. Die Einheit der Elektricitätsmenge heisst Coulomb; sie ist dadurch definiert, dass bei einem Potentialfall von 1 Volt eine Energiemenge von 10^7 absoluten Einheiten frei wird. Fliesst eine Strommenge von 1 Coulomb in einer Sekunde durch einen Querschnitt, so hat der Strom die Stärke von 1 Ampère. 1 Ampère ist also die Einheit der Stromstärke. Entsteht in einem Leiter durch einen Potentialfall von 1 Volt eine Stromstärke von 1 Ampère, so hat der Leiter einen Widerstand von 1 Ohm. Die Einheit eines solchen Widerstandes stellt man sich her durch Benutzung eines Quecksilberfadens von 1 mm Querschnitt, 106,3 cm Länge bei 0 Grad C.

---

3. Kapitel.
Konstitution der Elektrolyte.

Die Leiter zweiter Klasse, die Elektrolyte, müssen, da sie nur unter chemischer Zersetzung leiten, notwendig zusammengesetzte Stoffe sein; umgekehrt brauchen aber keineswegs alle zusammengesetzten Stoffe die Fähigkeit zu besitzen, zu leiten. Diese Eigenschaft kommt den geschmolzenen und in Wasser gelösten Stoffen ziemlich all-

gemein zu. Dagegen ist kein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger reiner Stoff bekannt, der einigermassen gut leitete. Die reinen Säuren, wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure u. s. w., die in wässerigen Lösungen zu den besten Leitern gehören, sind Nichtleiter. Organische Substanzen leiten nur insoweit, als sie salzartigen Charakter besitzen. Die Möglichkeit, den Strom zu leiten, beruht also auf der Fähigkeit, aus den gelösten Molekeln der Stoffe Teilchen zu bilden, welche, mit positiver oder negativer Elektricität beladen, sich nach der einen oder anderen Richtung bewegen können. Da nun keine Substanz in molekularem Zustande fähig ist, sich mit positiver oder negativer Elektricität zu beladen, so muss man annehmen, dass diese Fähigkeit ausschliesslich den Spaltungsstücken der Molekeln, den Ionen, zukommt. Die Ansicht, dass erst der elektrische Strom die Spaltung der Molekeln bewirke und sich nachher der Bruchstücke zur Wanderung bediene, widerspricht den Thatsachen. Zu einer solchen Spaltung müsste eine bestimmte Arbeit aufgewendet werden. Clausius nahm deshalb schon (1857) an, dass durch den Strom eine Beschleunigung der Bewegung hervorgerufen wurde und dass infolge gegenseitiger Zusammenstösse der Molekeln einige in ihre Bestandteile zerfielen. Wie gross allerdings dabei der zerfallene Anteil sei, blieb zunächst unbestimmt. Erst 1887 hat S. Arrhenius auf Grund anderer Eigenschaften der Elektrolyte gezeigt, dass in Lösungen von Salzen, starken Basen und Säuren diese Stoffe zum kleinsten Teil als solche, zum grössten Teil dagegen in ihre Ionen gespalten enthalten sind. Wäre zur Spaltung der Molekeln in Lösung erst die Arbeit des elektrischen Stromes nötig, dann müssten diejenigen chemischen Substanzen, deren Bestandteile nur durch schwache Verwandtschaft zusammengehalten werden, am besten leiten. Die Erfahrung lehrt aber gerade das Gegenteil. Nun erscheint es vielleicht auffällig, dass gerade Salze wie schwefelsaures Kalium, Chlornatrium, deren Bestandteile eine grosse Verwandtschaft zueinander aufweisen, in Lösung am stärksten zerfallen sein sollen. Das Auffällige wird aber nur dadurch hervorgebracht, dass der Begriff der Beständigkeit mit dem der Reaktionsfähigkeit verwechselt wird. Metalle setzen aus Mineralsäuren mit grosser Leichtigkeit Wasserstoff in Freiheit, dagegen bleibt der Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen unverändert; ebenso tauscht Alkalihydroxyd sein Hydroxyl sehr leicht gegen ein Säureradikal aus, im Alkohol dagegen bleibt das Hydroxyl unverändert. Also werden gerade die langsam reagierenden Körper durch starke Verwandtschaft zusammengehalten. Die reaktionsfähigsten

Körper sind die besten Elektrolyte, zwischen beiden Eigenschaften besteht also eine so enge Verknüpfung, dass man die Leitfähigkeit durch die Reaktionsfähigkeit bestimmen kann, und umgekehrt. Die Annahme, dass in Lösung sich freie Ionen befinden, hat für den mit diesen Anschauungen nicht Vertrauten etwas Befremdliches, da man an freien Elementen andere Eigenschaften zu sehen gewohnt ist. An einer Kaliumchlorid-Lösung, die in Chlor- und Kaliumionen zerfallen ist, bemerkt man nämlich weder etwas von der wasserzersetzenden Eigenschaft des Kaliums, noch vom Geruch des Chlors. Die Erklärung geht dahin, dass die Kalium- und Chloratome als Ionen in Lösung vorhanden sind, diese aber enthalten enorme elektrische Ladungen. Die chemischen Eigenschaften werden durch diese Ladungen ganz wesentlich geändert. Infolge dieses verschiedenen Energie-Inhalts müssen die Ionen andere Eigenschaften aufweisen als die Elemente im freien Zustande. Giebt ein Ion, z. B. Kalium, an der Elektrode seine Ladung ab, so erscheint es wieder als Kalium mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften. Dasselbe gilt von Metallen wie von gasförmigen Elementen, von Anionen wie von Kationen. Umgekehrt ersieht man hieraus, dass bei der Elektrolyse von Metallsalzen der Vorgang der Abscheidung des Metalles an der Kathode in der Weise vor sich geht, dass dort die ankommenden Metallionen ihre elektrische Ladung an die Elektrode abgeben und dadurch selbst in neutrale Körper übergehen, wobei sie wieder die bekannten Eigenschaften der Metalle aufweisen.

Durch die Annahme, dass die Eigenschaften der Atome eines Elementes durch Aufnahme von einer elektrischen Ladung ganz verändert werden können, wird nun auch erklärlich, dass isomere, aber verschiedenwertige Ionen voneinander abweichende Eigenschaften besitzen. So zeigt z. B. das Ferroion in zweiwertigen Eisenverbindungen andere Eigentümlichkeiten in Bezug auf Farbe, Verhalten gegen Reagentien u. s. w. als das dreiwertige Ferriion; ganz ebenso verhält sich die Gruppe $Fe(CN)_6$ als Ion im gelben Blutlaugensalz zu derselben, aber anderswertigen Gruppe im roten Blutlaugensalz; dasselbe gilt von dem MnO_4-Ion in der roten Übermangansäure zu demselben in der grünen Mangansäure. Der Unterschied in den Eigenschaften beruht hier allein auf dem verschiedenen Energie-Inhalte, da die Ionen je nach der Valenz mit verschiedenen Elektricitätsmengen behaftet sind.

---

4. Kapitel.
Die Wanderung der Ionen.

Um sich die Thatsache erklären zu können, dass beim Durchgang des Stromes durch angesäuertes Wasser Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden auftrat, stellte man schon zeitig verschiedene Ansichten auf. Nach der Grotthusschen Theorie (1805) wurde durch den Strom die eine Elektrode positiv, die andere negativ. Die Elektroden übten nun auf die »polaren« Wassermolekeln eine richtende Wirkung aus, so dass die Sauerstoffseiten der negativen, die Wasserstoffseiten der positiven Elektrode zugekehrt waren. Bei der Elektrolyse wurden nur die äussersten Molekeln zersetzt und deren Sauerstoff bezw. Wasserstoff frei, die zurückbleibenden Wasserstoff- und Sauerstoffteilchen verbanden sich mit den nächstliegenden Sauerstoff- und Wasserstoffteilchen, so dass im Elektrolyten immer Verbindung und Zersetzung abwechselten. Es wäre doch nun wenigstens eine gewisse elektromotorische Kraft nötig gewesen, um die Zersetzung einzuleiten, thatsächlich leiteten aber die Lösungen schon bei den schwächsten Strömen. Clausius wies auf diese Widersprüche hin und erklärte jene Annahme für unzulässig. Er hätte nun konsequenterweise die Ionen sämtlich für frei und unverbunden im Elektrolyt erklären müssen, er that aber nur den halben Schritt und erklärte (wie im vorhergehenden Kapitel angeführt) dass der Strom keine Zersetzung der Molekeln bewirke, sondern nur die lose aneinander gebundenen Teilmolekeln in schnellere Schwingungen und Bewegung versetze; bei den Zusammenstössen zerfallen einige Molekeln, und die Teilstücke bewegen sich nach den Elektroden. Erst 1887 hat Arrhenius mit seiner Dissociationstheorie Klarheit in dieser Sache geschaffen. 1853 bis 1858 beschäftigte sich Hittorf bereits mit dem Studium der Konzentrationsänderungen an den Elektroden und gelangte auf diese Weise zu einem tieferen Einblick in die Wanderung der Ionen. Wandern nämlich bei der Elektrolyse beide Ionen gleich schnell, so muss der Verlust, den die Flüssigkeit bei der Elektrolyse an den Elektroden erfährt, beiderseits gleich gross sein, was aber im allgemeinen nicht der Fall ist. Hieraus schloss Hittorf, dass die Ionen verschieden schnell wandern müssten. Denkt man sich z. B. einen Elektrolyten, der anfänglich gleichviel Anionen und Kationen (in Fig. 1 schwarze und weisse Kugeln) aufweist, in der Mitte durch eine durchlässige Scheidewand (schwarzer Strich) getrennt, so dass auf beiden Seiten der Scheidewand gleichviel Anionen und Kationen verteilt

sind, so muss beim Stromdurchgang bald eine Veränderung eintreten. In Fig. 1 stellt Reihe *a* den Elektrolyt dar vor der Einwirkung der elektromotorischen Kraft, *b* nachdem eine Verschiebung der Ionen stattgefunden hat. Dabei ist angenommen, dass sich die Anionen (weisse Kreise) doppelt so schnell bewegt haben als die Kationen (schwarze Kreise). Die Strecken u und v bedeuten die Wege. An jeder Elektrode sind 6 Ionen ausgeschieden, folglich auch 6 Äquivalente des Elektrolytes zersetzt und verschwunden. Auf der linken Seite der Scheidewand fehlen hiervon vier, auf der rechten an der Anode zwei, diese Verluste verhalten sich wie Wanderungsgeschwindigkeit des Anions zu der des Kations. Das eben besprochene Schema giebt annähernd ein Bild der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen des Kupfersulfates, das SO_4-Ion wandert fast doppelt so schnell wie das Cu-Ion und schreitet in derselben Zeit von sechs Wegstrecken um

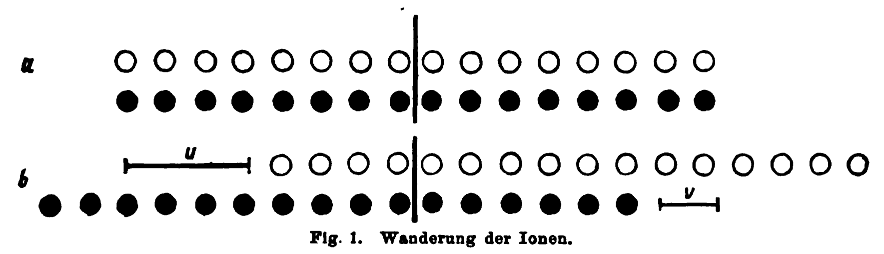


Fig. 1. Wanderung der Ionen.

vier vorwärts, während welcher das Kupferion nur zwei vorwärts kommt. Die Quotienten $^2/_6 = 0{,}33$ und $^4/_6 = 0{,}66$ nennt Hittorf die Überführungszahlen für die betreffenden Ionen. Dieses Verhältnis, d. h. die relative Wanderungsgeschwindigkeit, ist von der Grösse der treibenden Kraft unabhängig, die absoluten Geschwindigkeiten dagegen sind derselben direkt proportional. Temperatur und Konzentration der Lösung üben geringen Einfluss aus. Auf Grund dieser Untersuchungen gelangte Hittorf zu der Annahme, dass in den Salzen wie Kaliumsilbercyanid $KAg(CN)_2$ Kalium das positive Ion und $Ag(CN)_2$ das negative sei und als solches wandere, und dass das Silber erst in sekundärer Weise aus dem Anion abgespalten werde. Bei der Elektrolyse zweier Salze beteiligen sich die Ionen, wenn sie gleich schnell wandern, z. B. Chlor und Jod, nach Massgabe ihrer vorhandenen Mengen an der Stromleitung (die Abscheidung kann dagegen eine andere sein).

---

5. Kapitel.
Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Hittorf hatte in seinen Abhandlungen über die Wanderung der Ionen öfters ausgesprochen, dass durch die Bestimmung der specifischen Leitfähigkeit der Elektrolyte weitere Einsicht in den Vorgang der Elektrolyse zu gewinnen sein müsste. Es fehlte ihm aber an einer brauchbaren Messmethode. Die Leitfähigkeit eines Körpers stellt sich bekanntlich dar als der reciproke Wert seines Widerstandes. Bei Leitern erster Klasse ist der Widerstand abhängig von der Gestalt, der Natur des Stoffes und der Temperatur. Als Einheit für den specifischen Widerstand dient der Widerstand eines Quecksilberfadens von 106,3 cm Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0 Grad, den man als 1 Ohm bezeichnet. (Die noch gebrauchte Siemens-Einheit wird repräsentiert durch einen Quecksilberfaden von 100 cm Länge unter sonst gleichen Bedingungen). Bei Flüssigkeiten spricht man meist anstatt von Widerständen von deren Leitfähigkeit und drückt dieselbe in reciproken Ohm aus. Löst man ein Molekulargewicht eines Salzes in Grammen in einem bestimmten Volum (1 Liter) Wasser und bringt diese Lösung zwischen zwei parallele Elektrodenflächen von bestimmter Entfernung, so hat dieses System einen gewissen Widerstand in Quecksilbereinheiten oder Ohm, oder dementsprechend eine bestimmte Leitfähigkeit. Man nennt diese molekularen Widerstand oder molekulare Leitfähigkeit. Die molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolyten nimmt mit steigender Temperatur zu, metallische Leiter dagegen leiten mit steigender Temperatur schlechter. Die molekulare Leitfähigkeit nimmt weiter mit steigender Verdünnung zu; hierdurch nimmt die Zahl der elektrolytischen Molekeln in der Volumeinheit, also die specifische Leitfähigkeit, ab. An dem Punkte nun, wo der zweite Einfluss den ersteren überwiegt, liegt das Maximum der Leitfähigkeit.

F. Kohlrausch hat 1880 ein bequemes Verfahren zur Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten angegeben. Das Prinzip beruht auf Benutzung der Wheatstone'schen Brücke unter Anwendung von Wechselströmen zur Vermeidung von Störungen durch Polarisation, ausserdem ist das Galvanometer durch ein Telephon ersetzt. Die Leitfähigkeit von Flüssigkeiten ist gegenüber den Metallen sehr klein, sie beträgt für gut leitende Elektrolyte wie 20 Proz. Salzsäure bei 18 Grad 71,4 Millionstel des Quecksilbers bei 0 Grad, für 30 Proz. Schwefelsäure 69,1, für 25 Proz. Kochsalz-Lösung 20, für 10 Proz. Kupfersulfat-Lösung nur 3 Millionstel von der des Quecksilbers bei 0 Grad.

Anstatt die Leitfähigkeiten in Lösungen mit einem Gramm-Molekulargewicht des Salzes im Liter, sind auch Lösungen mit einem Äquivalentgewicht im Liter untersucht worden, man erhält so die äquivalente Leitfähigkeit[1]). Kohlrausch fand nun, dass die äquivalente Leitfähigkeit bei neutralen Salzen sich additiv aus zwei Werten zusammensetzt, von denen der eine nur dem Anion, der andere nur dem Kation angehört, die also nichts anderes vorstellen, als die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen. Schliesslich sind auch die absoluten Werte der Wanderungsgeschwindigkeiten einzelner Ionen bestimmt worden, dieselben betragen bei einem Stromgefälle von 1 Volt pro Centimeter bei 18 Grad für Kalium = 0,00057 cm, Ammon = 0,00055 cm, Natrium = 0,00035 cm, Silber = 0,00046 cm, Wasserstoff = 0,00300 cm, Chlor = 0,00059 cm, Hydroxyl = 0,00157 cm. Wasserstoff und Hydroxyl sind also die am schnellsten wandernden Ionen.

---

6. Kapitel.
Die Dissociationstheorie.

Van't Hoff hat in seiner Theorie der Lösungen gezeigt, dass sich der Avogadrosche Satz verallgemeinern und auch auf verdünnte Lösungen ausdehnen lasse, und dass ferner die Gasgesetze von Boyle und Gay-Lussac auf verdünnte Salzlösungen angewandt, ihre Gültigkeit besitzen. Die gelösten Stoffe verhalten sich wie die Gase. Aus dem Gesetz über den osmotischen Druck leitete er analoge Gesetze ab über den Einfluss gelöster Stoffe auf den Dampfdruck und den Gefrierpunkt des Lösungsmittels. Nun gaben aber alle in Wasser gelösten Säuren, Basen, Salze bei Annahme normaler Molekulargewichte zu hohen osmotischen Druck, Dampfdruck und Gefrierpunktserniedrigung, oder was dasselbe ist, die aus dem osmotischen Druck, dem Dampfdruck und Gefrierpunktsbestimmungen berechneten Molekulargewichte waren zu klein. Die Erklärung hierzu gab 1887 S. Arrhenius. Er hatte schon vorher in einer Arbeit über die

1) Näheres über Leitfähigkeit findet sich in dem trefflichen Werk von W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, II. Bd. Leipzig, Engelmann, welches überhaupt zum Studium der theoretischen Verhältnisse bestens empfohlen wird; ebenso: Nernst, Theoretische Chemie. Kleinere brauchbare Bücher sind namentlich: Lüpke, Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis, Berlin, Springer, und Le Blanc, Elektrochemie, Leipzig, Leiner.



Leitfähigkeit der Elektrolyte die Ansicht vertreten, dass zwei Arten Molekeln vorhanden sein müssten, aktive und inaktive, dass aber nur der Teil der aktiven die Leitung bewerkstellige. Das Verhältnis zwischen der Anzahl aktiver und der Summe aktiver und inaktiver Molekeln nannte er den Aktivitätskoefficient. Durch einen Vergleich des Verhaltens der Elektrolyte in Bezug auf ihre Gefrierpunktserniedrigung, ihr Leitvermögen für den elektrischen Strom gelangte er zu seiner so fruchtbaren Theorie der »Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe«. Die zu hohen Gefrierpunktserniedrigungen liessen sich nur so erklären, dass die Salze in Lösung eine Spaltung in ihre beiden Bestandteile erlitten hatten, und dass der Bruchteil der gespaltenen oder dissociierten Anteile der Gramm-Molekel die zu hohen Werte ergab. Der Dissociationsgrad eines Salzes in Lösung, d. h. die Anzahl der gespaltenen Molekeln, erhalten durch die Bestimmung des Gefrierpunktes, wurde in sehr guter Übereinstimmung gefunden mit den Zahlen, erhalten durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Nur die gespaltenen Teile leiten also, Arrhenius schrieb daher diesen Spaltungsteilen, »Ionen«, auch in Lösungen, in denen kein Strom cirkuliert, elektrische Ladungen zu. Nach dieser Theorie von Arrhenius hat der elektrische Strom beim Durchgang durch einen Elektrolyten nicht nötig, die Molekeln aufzuspalten, sondern dieselben finden sich bereits in die beiden, mit den betreffenden elektrischen Ladungen versehenen Ionen dissociiert vor. Umgekehrt ist die Stromleitung in einer elektrolytischen Lösung an das Vorhandensein von freien Ionen geknüpft; die vorhandenen nicht dissociierten Molekeln nehmen an der Reaktion nicht teil. Die Aktivität der gespaltenen Molekeln bezieht sich nicht nur auf die Leitfähigkeit für den Strom, sondern wie schon am Anfang bemerkt, auf die Reaktionsfähigkeit des betreffenden Molekels. Verdünnt man einen Elektrolyt mit Wasser, so nimmt die Leitfähigkeit bis zu einem Maximum zu, von welcher Verdünnung an alle Molekeln als dissociiert anzusehen sind. Wasserfreie Elektrolyte wie 100 proz. Schwefelsäure, kondensierte Salzsäure u. s. w. leiten den Strom nicht, da keine dissociierten Molekeln vorhanden sind. Chemisch reines Wasser verhält sich ebenfalls wie ein Nichtelektrolyt; der specifische Widerstand beträgt bei 18 Grad C. $24,75 \times 10^{10}$ Quecksilbereinheiten, d. h. erst in ca. $1\frac{1}{2}$ Millionen Liter Wasser wäre 1 g Wasserstoff und 17 g Hydroxylionen enthalten. Merkwürdig ist nun, dass beim Lösen von Säuren, Basen, Salzen in Wasser gut leitende Flüssigkeiten entstehen. Man muss also annehmen, dass dem Wasser ganz

besonders die Eigenschaft innewohnt, Dissociationswirkungen hervorzubringen. Das Wasser bleibt in den Salzlösungen so gut wie undissociiert und beteiligt sich demnach auch an der Stromleitung fast nicht. Geschmolzene Körper leiten auch, hier scheint durch die Wärmezufuhr eine Dissociation hervorgebracht zu werden. Dass die Ionen andern Energie-Inhalt als die Elemente besitzen und andere Qualität in Bezug auf Reaktionen, ist schon im 3. Kapitel (S. 17) mitgeteilt. Woher stammt nun die Fähigkeit des Wassers, den Dissociationsvorgang bewerkstelligen zu können? Man darf vielleicht annehmen, dass bei der beim Lösen eines Salzes meist eintretenden Abkühlung eine Energieaufnahme von aussen stattfindet, die mit der Dissociation im Zusammenhange steht. Woher die Ladungen der einzelnen Ionen stammen, lässt sich vorläufig noch nicht befriedigend beantworten. Bei der Ionisierung erleidet jedenfalls die den Atomen innewohnende Energie eine Umformung.

---

7. Kapitel.

Der Vorgang bei der Elektrolyse.

Der Vorgang der Elektrolyse ist dadurch bedingt, dass Elektricitätsmengen durch die Grenzflächen eines Elektrolyten hindurchtreten. Hierdurch findet eine Bewegung von Elektricität durch den Elektrolyt statt, der an die Bewegung von Ionen geknüpft ist. Der Strom bewegt die Anionen nach der Anode, die Kationen nach der Kathode. In der Lösung, d. h. in dem Elektrolyten, erfolgt nun um die Anode eine Anhäufung negativer, um die Kathode eine Anhäufung positiver Elektricitätsmengen, welche bald den Durchgang weiterer Strommengen verhindern müsste, wenn nicht der Überschuss von Elektricität und damit die Ionen an beiden Elektroden vernichtet würden. An der Kathode wird den Kationen positive Elektricität, an der Anode den Anionen negative entzogen, die Ionen geben ihre Ladung auf und verwandeln sich in neutrale Stoffe. Elektrolyse findet also, genau genommen, auch in der Voltaschen Kette statt. Von den Ionen, die ihre Elektricitätsmengen eingebüsst haben, können nur Metalle als solche bestehen, und diese sind daher allein als primäre Produkte aufzufassen. Alle nicht metallischen Ionen haben kurze Existenz, und die Stoffe, die sich an den Elektroden bilden, sind Umwandlungsprodukte aus Ionen, deren Ladung verloren gegangen ist, also sekundäre Produkte, z. B. die molekularen

Gase, Chlor Cl_2, Wasserstoff H_2 u. s. w. Der zur Elektrolyse erforderliche Aufwand an Arbeit besteht also, wie schon früher erörtert, nicht darin, die Trennung der Ionen im Elektrolyt zu bewerkstelligen, sondern die Trennung der Elektricitätsmengen von den Ionen an den Elektroden. Dieser Arbeitsbetrag kann aus der Bildungswärme der Ionen nicht berechnet werden, ist derselben aber im allgemeinen proportional.

Es ist ziemlich allgemein üblich, bei der Elektrolyse die Vorgänge in primäre und sekundäre zu trennen. Hiergegen macht Ostwald mit Recht aufmerksam, dass es weder zweckmässig noch ernstlich haltbar sei, diesen Unterschied weiter aufrecht zu erhalten. Bei der Elektrolyse von Kaliumsulfat (siehe 1. Kapitel) erhält man Wasserstoff und Kalilauge an der Kathode, Sauerstoff und Schwefelsäure an der Anode. Wenn man nun die Ausscheidung des Wasserstoffs und Sauerstoffs an den Elektroden als sekundäre Vorgänge bezeichnet, indem man annimmt, dass sich zunächst die Ionen des Salzes Kalium und SO_4 thatsächlich abgeschieden haben, die aber sogleich wieder das vorhandene Wasser zersetzen, so müsste zur Zerlegung dieser Verbindung eine entsprechend stärkere elektromotorische Kraft nötig sein; Wasserstoff und Sauerstoff könnten also auch unterhalb dieser elektromotorischen Kraft nicht auftreten. Thatsächlich tritt aber die Ausscheidung der beiden Gase schon bei viel geringerem Werte der elektromotorischen Kraft ein. Der Aufwand an elektromotorischer Kraft entspricht also nur den wirklich eintretenden Prozessen, aber nicht denen, die wir als primär zu bezeichnen pflegen. Man hat also wohl zu unterscheiden zwischen den Produkten, die den Strom leiten und denen, welche sich abscheiden. Nur in wenigen Fällen sind dieselben Stoffe zur Leitung und gleichzeitig zur Abscheidung geeignet, z. B. in den geschmolzenen Chloriden: Bleichlorid, Magnesiumchlorid. Die meisten Ionen können nicht ohne Änderung ihrer chemischen Zusammensetzung in den unelektrischen Zustand übergehen, wie das die primären Produkte thun müssten. Sind verschiedene Stoffe vorhanden, so richtet sich die Abscheidung allein danach, welche Stoffe die kleinste elektromotorische Kraft zu ihrer Abscheidung bedürfen; diese werden zuerst ausgefällt, gleichgültig ob sie nach den älteren Anschauungen als primär oder sekundär zu betrachten sind.

Besteht die zu elektrolysierende Lösung aus mehreren Elektrolyten, so erfolgt die Beteiligung der Ionen an der Stromleitung in zusammengesetztem Verhältnis der Konzentration jeder Ionenart und

ihrer Wanderungsgeschwindigkeit. Das Verhältnis ändert sich aber, sobald es sich um die Abscheidung der einzelnen Ionen handelt. Die verschiedenen Ionen geben nämlich verschieden schwer ihre Ladung auf. Bei langsam gesteigerter elektromotorischer Kraft erleidet zunächst dasjenige Ion ausschliesslich die Umwandlung, welches hierzu den kleinsten Wert an Aufwand nötig hat. Ist z. B. Chlorkalium und Jodkalium in Lösung, so treten Chlor und Jod infolge der gleichen Wanderungsgeschwindigkeiten in gleichem Verhältnis an die (für *Cl* und *J* unangreifbare) Anode, ausgeschieden wird aber zunächst nur Jod; steigert man die elektromotorische Kraft, so gelangt man zu dem Punkte, bei dem dann auch Chlor in Freiheit tritt. Beide Punkte liegen 0,3 bis 0,4 Volt auseinander. Dieselben Betrachtungen gelten für die Abscheidung der Metalle aus gemischten Lösungen. Die Reihenfolge ist: Gold, Platin, Palladium, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wasserstoff, Blei, Nickel, Kobalt, Eisen, Thallium, Kadmium, Zink, Mangan, Aluminium, Magnesium. Am leichtesten fallen aus Gold, Platin u. s. w., am schwierigsten Zink, Aluminium u. s. w.. Die Metalle der alkalischen Erden und Alkalien sind nur unter ganz besonderen Bedingungen und nur durch Vermittelung einer Quecksilberkathode als Metalle zur Abscheidung zu bringen. Die Reihenfolge der Ausscheidung entspricht der Voltaschen Spannungsreihe, dieselbe kann aber je nach dem Elektrolyten eine Änderung erfahren. Man kann sich diese Verhältnisse der stufenweisen Abscheidung der Metalle sehr einfach veranschaulichen, wenn man annimmt, dass jedem Ion ein gewisses Bestreben innewohnt, im Ionenzustande zu bleiben; die Grösse und der Betrag dieser Tendenz lässt sich durch die zur Ausscheidung des Ions oder Überführung desselben in unelektrischen Zustand nötige elektromotorische Kraft ausdrücken. So wird Jod leichter als Brom, dieses leichter als Chlor ausgeschieden, die Metalle in der oben angeführten Reihenfolge. Dabei zeigt sich, dass die edleren Metalle, bis zum Wasserstoff ungefähr, eine Tendenz zur Aufgabe ihres Ionenzustandes zeigen, die andern umgekehrt eine gewisse Tendenz zur Ionenbildung. Der Wasserstoff steht ziemlich in der Mitte.

Die Reihenfolge der Metalle in Bezug auf die Leichtigkeit der Abscheidung derselben kann sich nun etwas verschieben je nach der Art des zur Elektrolyse verwendeten Salzes. Nimmt man als Beispiel die Zersetzung der Neutralsalze von Zink oder Zinn. Versetzt man solche Lösungen mit Kalilauge im Überschuss, so ist die jetzt zur Zersetzung nötige elektromotorische Kraft um 0,5 bis 0,7 Volt höher als bei Neutralsalz-Lösungen. Der Grund hierfür ist darin zu suchen,

dass jene Metalle beim Versetzen mit überschüssiger Alkalilauge Zinkate oder Stannate bilden, also komplexe Salze, bei denen die Metalle Zink und Zinn zunächst im Anion erscheinen, so dass nur immer sehr geringe Mengen dieser Metalle als solche in der Lösung vorhanden sind. Dasselbe Verhalten gegenüber Neutralsalz-Lösungen zeigen die häufig zur Elektrolyse verwandten Ammonoxalat-Lösungen und die Doppelcyanide.

Befindet sich ein Gemisch von zwei oder mehreren Metallsalzen in einer Lösung, so muss man, nach dem oben Gesagten, durch Verwendung äusserst schwacher Ströme bei nachfolgendem, allmählichen Verstärken, d. h. durch Erhöhung der elektromotorischen Kraft und damit auch (bei gleichbleibendem Widerstande) der Stromstärke die Metalle einzeln nach einander ausfällen, also eine analytische Trennung herbeiführen können. Diese Thatsache hat Freudenberg[1]) für eine ganze Reihe verschiedener Metalle praktisch bewiesen. Verstärkt man den Strom, ehe noch sämtliche Anteile des leichter abscheidbaren Metalles ausgeschieden sind, so nimmt auch das zweite Metall an der Ausscheidung teil, bis schliesslich der Grenzfall eintritt, dass beide Metalle in dem Verhältnisse ihrer Wanderungsgeschwindigkeiten an die Elektrode geführt und zur Abscheidung gebracht werden. Praktische Anwendung macht man von letzterer Erscheinung in der Galvanoplastik, um Gegenstände mit Messing (Kupfer + Zink) zu überziehen. Bei schwachen Strömen scheidet sich nur Kupfer aus. Um Metallniederschläge besonderer Zusammensetzung zu erzielen, sind ganz bestimmte Verhältnisse in Bezug auf Wahl der Salze und der Stromdichte erforderlich. Dieser Vorgang lässt sich auch durch folgenden Versuch leicht veranschaulichen. Man bringt eine wässerige Lösung mit Kupfersulfat, Ferrosulfat und wenig Schwefelsäure zwischen zwei Elektroden. Zuerst scheidet sich nur Kupfersulfat ab; bringt man nun die Elektroden näher aneinander, so vermindert sich der Widerstand der Flüssigkeit, die Stromdichte wächst, und es scheidet sich eine weisse Legierung von beiden, meist aber ein schwarzer, schwammiger Niederschlag ab.

Unter Stromdichte versteht man die Stromstärke dividiert durch die Polfläche. Als Einheit für elektrolytische Abscheidungen zu analytischen Zwecken benutzt man meist das Quadratdecimeter = 100 Quadratcentimeter, was wohl auch als Normaldichte, mit der Schreibweise »N. D. 100« bezeichnet wird. Für technische Zwecke

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 1893. 12. 197.

ist das Quadratmeter als Einheit der Dichte im Gebrauch. Der Ausdruck N. D. 100 = 1,5 A. heisst also: auf je 100 Quadratcentimeter kommen 1,5 Ampère Stromstärke.

Wie aus dem vorher erwähnten Beispiele zu ersehen war, ist die Innehaltung einer bestimmten Stromdichte von wesentlichem Einfluss auf die Ausscheidung. Dieser Einfluss kann sich nun nach zwei Richtungen hin geltend machen, nämlich auf die Natur der abzuscheidenden Produkte und ferner auf die Güte und Beschaffenheit der Abscheidung (letzteres besonders bei der Elektrolyse von Metallsalz-Lösungen). Als Beispiele für den ersteren Fall dienen die Angaben, dass aus Kupferchlorid je nach der Stromdichte Kupfer oder Kupferchlorür erhalten wird, ebenso kann sich Palladium oder Molybdän je nach der Konzentration und Stromdichte bald als Oxyd, bald als Metall, oder überhaupt nicht abscheiden; aus Schwefelsäure erhält man unter bestimmten Bedingungen je nach der Stromdichte Wasserstoffsuperoxyd, Ozon oder Überschwefelsäure. Am besten jedoch wird der Einfluss der Stromdichte illustriert durch das klassische Beispiel der Zersetzung des Chromchlorids durch Bunsen. Je nach der Stromdichte kann man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhalten; um zu letzterem Resultate zu gelangen, ist allerdings die relative Masse der Gemengteile des vom Strom durchflossenen Elektrolyten von wesentlichem Einfluss, d. h. also die Konzentration der Lösung.

Da Wasser sehr wenig dissociiert ist, so kann man in den meisten Fällen die Mitwirkung der Ionen des Wassers vernachlässigen, denn schon bei geringen Stromdichten wird der Grenzwert erreicht, bei dem die Bethätigung aufhört. Schafft man nämlich durch einen Strom die wenigen vorhandenen Wasserstoffionen an die Elektrode, so vergeht immerhin eine gewisse Zeit, bis das ursprüngliche Mengenverhältnis zwischen dissociierten und nicht dissociierten Ionen wieder hergestellt ist, d. h. bis eine neue Menge Wasserstoffionen gebildet sind. Der Strom wird sich also während dieser Zeit anderer Kationen zum Durchgang durch den Elektrolyten bedienen müssen. Bei der Elektrolyse von Zinksalz-Lösungen wird beispielsweise an der Kathode bei ganz schwachen Strömen Wasserstoff abgeschieden und Zinkhydroxyd $Zn(OH_2)$ gebildet, aber schon bei wenig stärkeren Strömen tritt die Zinkausscheidung in den Vordergrund. Da es sich hier bei der Elektrolyse allein um das Verhältnis zwischen Wasserstoff- und Zinkionen handelt, so wird ersichtlich, dass die glatte Abscheidung von Zink besser aus konzentrierterer Lösung vor sich geht, als aus

verdünnterer. Hierdurch wird auch verständlich, warum bei der Elektrolyse von verschiedenen Metallsalzen zwischen unangreifbaren Elektroden die letzten Spuren des Metalles sich nur langsam und schwierig aus der Lösung entfernen und zur Abscheidung bringen lassen. Durch Vergrösserung der Stromdichte sucht man diesem Übelstande abzuhelfen. Bunsen gelang es sogar, durch Anwendung sehr dichter Ströme und heiss gesättigter Lösungen der Chloride von Calcium, Baryum, Strontium, die Metalle regulinisch zu gewinnen, allerdings unter Benutzung eines amalgamierten Platindrahtes, dessen glatte Oberfläche ja besonders geeignet ist, die Wasserstoffentwickelung zu unterdrücken.

Eine weitere bekannte Erscheinung bei der Elektrolyse findet durch obige Auseinandersetzung ebenfalls ihre Begründung. Säuert man nämlich eine Neutralsalz-Lösung von Nickel, Kobalt, Kadmium, Zink einigermassen stark mit Mineralsäure an (3 bis 5 Volumprocent der Lösung genügen meist), so findet bei Anwendung der üblichen Stromstärken von 1 bis 2 Ampère pro Quadratdecimeter keine Abscheidung von Metall statt, sondern nur die Entwickelung von Wasserstoff an der Kathode. Die Mineralsäuren sind nämlich in Lösung sehr stark dissociiert, demnach sind Wasserstoffionen in grosser Menge vorhanden; ausserdem liegt aber das Entladungspotential des Wasserstoffs bedeutend unter dem des Zinkes, Kadmiums u. s. w., so dass sich bei diesen Stromdichten die Mengen der Wasserstoffionen nicht erschöpfen und das andere Metall nicht zur Ausscheidung gelangen kann. Elektrolysiert man dagegen angesäuerte Kupfersulfat-Lösung, so tritt das umgekehrte Verhältnis ein, Kupfer wird abgeschieden, während Wasserstoff unter den gleichen Bedingungen kaum zur Ausscheidung kommen wird; nur bei grossen Stromdichten, wenn die Ionengeschwindigkeit des Kupfers nicht mehr ausreicht, scheidet sich Wasserstoff gleichzeitig ab. Auf dieses Verhalten der verschiedenen Metalle gegenüber freien Mineralsäuren lässt sich ein Trennungsverfahren für verschiedene Metalle gründen, nämlich der sogenannten edlen von den unedlen, d. h. der in der absoluten Spannungsreihe unterhalb des Wasserstoffs stehenden von den oberhalb befindlichen. Dieser Weg wird auch für analytische Zwecke zur Trennung gewisser Metalle begangen, z. B. bei der Analyse von Messing zur Trennung von Kupfer und Zink; bei Nickelmünzen zur Trennung von Kupfer und Nickel.

Die andere Erscheinung, die mit der Stromdichte in wesentlichem Zusammenhange steht, ist der Einfluss derselben auf die

Beschaffenheit der Metallniederschläge. Eine ungeeignete Stromdichte ist also die direkte Ursache für die sogen. Schwammbildung. Unter Schwammbildung versteht man die Erzeugung eines Niederschlages, der sich von den blanken metallischen Niederschlägen dadurch unterscheidet, dass er ein mattes, dunkles Aussehen besitzt und von unzusammenhängender, häufig pulveriger Beschaffenheit ist, die ein Auswaschen mit Flüssigkeiten ohne Verlust nicht verträgt. Die Entstehung solcher schwammiger Metallniederschläge ist allein in einer für die betreffende Art der Lösung unpassenden Stromdichte zu suchen. Zink giebt bei der Elektrolyse verschiedener Lösungen blanke, festhaftende, bläulich-weisse Niederschläge. Aus sehr verdünnten Zinksulfat-Lösungen werden nun auch bei grossen Stromdichten fast immer schwammige Abscheidungen erzielt. Man kann sich in diesem Falle die Entstehungsursache so denken, dass eine Menge Wasserstoffionen mit dem Zink an die Kathode kommen. Die einzelnen Wasserstoffbläschen entfernen sich nun nicht im Moment des Entstehens von der verhältnismässig rauhen Oberfläche der Zinkschicht, sondern lösen sich von Zeit zu Zeit in Partien ab und stören so die Möglichkeit einer gleichmässigen, glatten Abscheidung. Aus konzentrierter Lösung kann man mit Stromdichten von 0,5 bis 1,5 Ampère blanke, festhaftende Niederschläge erhalten. Mylius und Fromm kommen bei ihren Untersuchungen über die elektrolytische Gewinnung von Zink zu der Ansicht, dass der Zinkschwamm stets Oxyd oder basisches Salz enthalte. In diesem Falle muss der vorher angeführte Vorgang nebenher stattfinden; Wasserstoff und Zinkhydroxyd treten an die Kathode und letzteres wird mechanisch festgehalten und eingeschlossen. Besonders zur Schwammbildung neigen ausser Zink, Kadmium, auch Silber, Gold, ganz besonders aber Wismut. Letzteres fällt fast bei jeder Stromdichte aus beliebiger Lösung schwarz pulverförmig aus. Bei Kupfer, Kadmium, Zink liefern die Lösungen mit freiem Ammoniak nur bei ganz schwachen Strömen und unter besonderen Zusätzen blanke Abscheidungen. Diese schwammigen Metallabscheidungen schliessen Gase und Flüssigkeitsmengen ein, so dass diese Form der Metallniederschläge für analytische Zwecke unbrauchbar ist.

Eine andere, zwar nicht schwammige, aber für die Analyse ebenfalls unbrauchbare Form der Abscheidung wird namentlich bei höheren Dichten des Stromes bei einigen Metallen aus besonderen Lösungen gewonnen. Man erhält keine glatten, festhaftenden Niederschläge, sondern eine Ausscheidung von Nadeln oder blattförmigen

Gebilden, die für die Wägung ebenso ungeeignet sind, wie die schwammigen Ausscheidungen. Besonders auffällig und charakteristisch ist diese Erscheinung bei der Elektrolyse warmgesättigter Zinnchlorür-Lösung, konzentrierter Bleiacetat-, auch Silbernitrat- oder Zinkchlorid-Lösung. Diese Lösungen benutzt man häufig absichtlich zur Erzeugung der sogen. Blei- oder Silberbäume.

Einige Metalle haben die Eigentümlichkeit, sich aus gewissen Lösungen gleichzeitig an der Kathode als Metall und als Superoxyd an der Anode abzuscheiden, z. B. Silber, Wismut, Blei u. s. w. Durch richtige Wahl der Lösung und durch Einhalten geringer Stromdichten lässt sich erreichen, dass die Abscheidung nur an einer Elektrode vor sich geht. Wie auch hier die Stromdichte von Einfluss ist, zeigt folgendes Beispiel mit Silbernitrat in Lösung mit etwas freier Salpetersäure. Bei Benutzung einer Anode aus dickem spiralförmig gerollten Drahte wurde keine Superoxydbildung wahrgenommen, wohl aber nachdem diese gegen eine scharfkantige Scheibenelektrode vertauscht war; namentlich an den Rändern, wo die Stromdichte am grössten ist, fand sich der Überzug einer Schicht schwarzen Superoxydes.

Wandern bei einer Elektrolyse Wasserstoff- oder Hydroxylionen, so wirken diese häufig weiter verändernd auf den Elektrolyten ein. Es bilden sich bei der Elektrolyse von Salpetersäure neben Wasserstoff salpetrige Säure, Stickoxyd und Ammoniak. Das Hydroxylion verwandelt sich an der Anode in der Regel in undissociiertes Wasser unter Abscheidung von Sauerstoff. Elektrolysiert man Schwefelsäure oder Chromsäure, so können an der Anode verschiedene Modifikationen eintreten; der freiwerdende Sauerstoff lagert sich entweder in drei Atomen zusammen, und es entsteht Ozon; oder er lagert sich an Wasser an, und es resultiert Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2; oder bei bestimmten Stromdichten polimerisiert sich das nach der Anode wandernde SO_4-Ion, zwei SO_4-Ionen geben eine Molekel Überschwefelsäure S_2O_8. In der Regel polimerisiert sich jedoch der Sauerstoff an der Anode nicht, z. B. in Lösungen mit freier Salpetersäure, sondern wirkt verändernd auf das gelöste Salz ein. Auf diese Weise erfolgt die Bildung von Superoxyden, z. B. in den Lösungen der Salze von Silber, Wismut, Mangan, Blei. Je nach den vorhandenen Verhältnissen entsteht dann entweder Abscheidung von Metall an der Kathode und etwas Superoxyd an der Anode, oder aber es lässt sich der Prozess so leiten, dass keine Abscheidung von Metall, sondern nur Superoxydbildung eintritt. Auch für analytische Zwecke wird die Superoxydbildung benutzt, in diesem Falle aber

nur für Metalle und Lösungen, aus denen sich eine quantitative Ausfällung als Superoxyd erreichen lässt, z. B. Blei, Mangan.

Fliesst ein Strom durch eine elektrolytische Zelle oder durch eine Voltasche Kette, so treten Veränderungen an den Elektroden und im Elektrolyten auf, nach einiger Zeit erscheint der Strom stets geschwächt, manchmal in sehr bedeutendem Masse. Die Konzentrationsänderungen im Elektrolyten können allein der Grund für diese Erscheinung nicht sein, da eine Änderung der Ionenkonzentration von 1:10 nur eine Differenz von 0,06 Volt ausmacht, dagegen sind die Veränderungen an den Elektroden als die eigentliche Ursache anzusehen. Diese Erschwerung des Durchganges und die damit zusammenhängende Schwächung des Stromes bezeichnet man mit Polarisation. Benutzt man unlösliche, unangreifbare Elektroden (Platin, Gold, Kohle), lässt eine Zeitlang einen Strom durch dieselben in den Elektrolyten treten, unterbricht dann den Primärstrom und verbindet die Elektroden durch einen metallischen Leiter, so fliesst in letzterem ein, dem ursprünglichen Strome entgegengesetzt gerichteter Strom, was sich durch ein eingeschaltetes Galvanometer leicht beobachten lässt. Dieser zweite Strom ist der sogen. Polarisationsstrom. Taucht man zwei Platinelektroden in verdünnte Schwefelsäure und schickt einen Strom, dessen Spannung mindestens 1,6 bis 1,7 Volt beträgt, hindurch, so entwickelt sich bekanntlich an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff. Die Gase steigen zwar zum grössten Teile an der Elektrode auf und entweichen, ein gewisser Teil wird aber von der Substanz der Elektroden absorbiert. Unterbricht man nach einiger Zeit den primären oder polarisierenden Strom, so bleibt ein Gebilde übrig, bestehend aus einer mit Wasserstoff und einer mit Sauerstoff beladenen Platinelektrode in verdünnter Schwefelsäure; es entsteht also eine sogen. Gaskette, deren Strom allerdings dem primären entgegengesetzt ist. Die elektromotorische Kraft einer solchen Zusammensetzung beträgt 1,07 Volt unter Atmosphärendruck, ist aber anfangs durch Überdruck etwas höher. Die an den Elektroden abgeschiedenen Gase bilden also wieder Ionen und senden dieselben in die Lösung. Der Polarisationsstrom lässt meist bald an Stärke nach, die Gase verschwinden von den Elektroden, und die Ladungen gleichen sich aus. Scheidet der Primärstrom an der Kathode ein Metall aus, z. B. Zink oder Kupfer, und man unterbricht den Strom, so giebt die jetzt vorhandene Anordnung einen Strom, der einer Voltaschen Kette entspricht, bestehend aus Zink-Platin oder Kupfer-Platin mit dem betreffenden Elektrolyten.

Um sich eine Vorstellung von dem Zustandekommen der Polarisation zu machen, kann man sich des Le Blancschen Begriffs der Haftintensität bedienen. Demnach ist jedes Ion mit einer bestimmten Kraft ausgerüstet zu denken, im Ionenzustande zu verharren. Die Ionen können nun positive oder negative Haftintensität besitzen, d. h. den ersteren kann nur unter Aufwendung von Arbeit ihre Ladung entzogen werden, bei letzteren wird beim Übergang in den neutralen Zustand elektrische Energie verfügbar. Positive Haftintensität zeigen: Magnesium, Aluminium, Zink, Kadmium, Nickel, Kobalt, Eisen, negative: Blei, Wasserstoff, Kupfer, Quecksilber, Silber. Die Anionen verhalten sich ähnlich. Will man also Zink aus seiner Lösung ausscheiden, so ist hierzu mindestens eine Kraft erforderlich, die diejenige der Haftintensität übertrifft. Beim Aufheben dieses Zwanges kommt aber sofort wieder das Bestreben des abgeschiedenen Zinkes zum Ausdruck, in Ionen überzugehen und in die Lösung zu treten, also einen Strom in entgegengesetzter Richtung hervorzubringen. Der Primärstrom muss also zur Zersetzung einer Verbindung mindestens so stark sein, um die Summe der Haftintensitäten zu überwinden. Diesen Punkt bezeichnet man als den Zersetzungspunkt des Elektrolyten. Bei Lösungen mit demselben Anion wird der Zersetzungspunkt mit wachsender Haftintensität des Kations steigen. So liegt z. B. bei den Sulfaten: Kupfersulfat, Schwefelsäure, Ferrosulfat, Zinksulfat, der Zersetzungspunkt von Kupfersulfat niedriger als der von Schwefelsäure und Ferrosulfat, diese wieder niedriger als Zinksulfat. Da Schwefelsäure einen solchen von 1,6 Volt hat, so muss der von Kupfersulfat darunter, der der beiden andern Sulfate darüber liegen. Man kann sich jetzt den Vorgang der Trennung der Metalle aus gemischten Elektrolyten durch einen Strom, dessen elektromotorische Kraft langsam anwächst, auch so veranschaulichen, dass die mit der kleinsten Haftintensität versehenen Ionen zuerst und am leichtesten in neutrale Körper übergeführt werden. Der Polarisationsstrom wird nun um so kräftiger sein, je grösser die Haftintensität der durch den Primärstrom abgeschiedenen d. h. in neutrale Körper verwandelten Ionen ist. Der Wert der Zersetzungsspannung lässt sich aus der Bildungswärme des Elektrolyten berechnen, aber nur annähernd. Die Grösse der zur Zersetzung der gebräuchlichen Elektrolyten erforderlichen elektromotorischen Kraft schwankt zwischen 0,5 und 3 bis 4 Volt ungefähr. Sie ist bei demselben Metall verschieden, je nach der Konzentration und Art des Salzes. Komplexe Salze erfordern natürlich eine etwas höhere

Zersetzungsspannung als Neutralsalze. Die für die metallausscheidenden Lösungen und einige Säuren von Le Blanc[1]) experimentell bestimmten Zersetzungspunkte für $^1/_1$ Normal-Lösungen ergaben:

$ZnSO_4$	2,35 Volt,	$CdCl_2$	1,88 Volt,
$ZnBr_2$	1,80 »	$CoSO_4$	1,92 »
$NiSO_4$	2,09 »	$CoCl_2$	1,78 »
$NiCl_2$	1,85 »	HCl	1,31 »
$Pb(NO_3)_2$	1,52 »	H_2SO_4	1,67 »
$AgNO_3$	0,70 »	HNO_3	1,69 »
$CuSO_4$	1,24 »	$NaOH$	1,69 »
$Cd(NO_3)_2$	1,98 »	NH_3	1,74 »
$CdSO_4$	2,03 »		

Für andere Salzlösungen sind die berechneten Zersetzungspunkte:

$HgCl_2$	1,30 Volt,	$SnCl_2$	1,76 Volt,
$HgNO_3$	1,04 »	$SnCl_4$	1,70 »
$Fe(SO_4)_3$	1,62 »	$MnSO_4$	2,60 »
$FeSO_4$	2,02 »	$MnCl_2$	2,77 »
$AuCl_3$	0,39 »	$CuCl_2$	1,36 »
$FeCl_2$	2,16 »		

Die Ausscheidung der Metalle an der Kathode braucht nur sehr kurze Zeit vor sich zu gehen, um die Polarisation hervorzurufen, denn nach Oberbeck genügen äusserst dünne Metallüberzüge, um die überzogene Elektrode wie eine aus dem abgeschiedenen Metall bestehende massive Elektrode erscheinen zu lassen.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 1891. 8. 299.

II. Abschnitt.

Erzeugung, Messung und Regulierung des Stromes.

A. Stromquellen.

Elektrische Energie lässt sich erzeugen auf dreierlei verschiedene Weise: durch Umwandlung von chemischer Energie, durch Umwandlung von Wärme und durch Umsetzung mechanischer Energie. Mit andern Worten ausgedrückt, erzeugt man einen elektrischen Strom durch gegenseitige Einwirkung chemischer Körper aufeinander, oder durch Erwärmen der Lötstelle verschiedener Metalle, oder dadurch, dass man in einer geschlossenen Drahtwickelung, die im magnetischen Felde, d. h. zwischen den Polen eines Magneten durch mechanischen Antrieb bewegt wird, elektrische Ströme induziert. Alle drei Erzeugungsarten haben praktische Verwendung gefunden und werden zur Stromerzeugung für elektrolytische Zwecke benutzt. Stromerzeuger der ersten Art (chemische) sind die galvanischen Elemente und die Akkumulatoren; solche der zweiten Art (thermische) sind die Thermosäulen; und die der dritten Art (mechanische) sind die Dynamomaschinen.

Je nach den obwaltenden Umständen und den verfügbaren Geldmitteln wird man bei Einrichtung einer Anlage für elektrolytische Arbeiten zur Anschaffung der einen oder anderen Stromquelle greifen. Es ist daher geboten, die wichtigeren dieser Stromerzeuger etwas näher nach Einrichtung, Eigenschaften und Brauchbarkeit zu betrachten.

---

1. Kapitel.

Galvanische Elemente.

Unter einem galvanischen Element versteht man eine Kombination einer oder mehrerer Flüssigkeiten in Berührung mit zwei verschiedenen Metallen (oder Kohle). In jedem Element zeigen die beiden Metalle eine bestimmte Differenz ihrer Potentiale, welche nur

von der Natur der beiden Metalle und der Flüssigkeiten, in welche diese eintauchen, abhängt, nicht aber von der Form und Grösse der Metalle oder der Menge der Flüssigkeit. An der Berührungsstelle zwischen Metall und Flüssigkeit sind elektromotorische Kräfte thätig, deren Wirkung darauf hinauskommt, dass z. B. in einem Zink-Kupfer-Element das Zink infolge grösseren Lösungsdruckes positive Elektricität in die Flüssigkeit sendet, dabei selbst negativ elektrisch wird, Kupfer dagegen durch Abgabe negativer und Aufnahme positiver Elektricität positiv geladen erscheint. Hierdurch entsteht eine Potentialdifferenz, welche die Elektricität im entgegengesetzten Sinne antreibt, bis zu einem Werte, bei dem sie der elektromotorischen Kraft des Elementes das Gleichgewicht hält. Der am Elektrometer gemessene Wert ist ein Mass für die elektromotorische Kraft des Elementes.

Von galvanischen Elementen existieren nun eine grosse Anzahl verschiedener Konstruktionen [1]), die sich jedoch nicht alle für elektrolytische Zwecke eignen. Hierfür kommen nur solche in Betracht, welche kräftige, möglichst konstante Ströme zu liefern imstande sind.

Element von Daniell.

Das Element von Daniell (Fig. 2) gehört zu den konstanten Elementen. Die Elektroden bestehen aus Kupfer und Zink, die in einem Glasgefäss stehen und durch eine Thonzelle getrennt sind. Das Kupfer ist immer in Form eines zusammengebogenen Cylinders im Gebrauch und umgiebt die Thonzelle, während das Zink, ebenfalls als Cylinder oder als vierkantiges Guss-Prisma, den Innenraum der Thonzelle ausfüllt. Das Kupferblech enthält einen Draht angelötet, der mit einer Klemme versehen ist. Der Zinkcylinder ist in gleicher Weise ausgerüstet, während die gegossene Elektrode einen Draht eingeschmolzen enthält. Die Kupferelektrode taucht in Kupfersulfat-Lösung, das Zink in Zinksulfat-Lösung oder verdünnte Schwefelsäure 1:20. Die Zinkelektrode wird vor dem Gebrauch gut amalgamiert, was zu dem Zwecke geschieht, die Abnutzung der Elektrode möglichst gleichartig zu gestalten; andernfalls setzen sich an dem rauhen unamalgamierten Zink Krystalle an, die die Oberfläche verringern und den Widerstand des Elementes vergrössern. Man nimmt die Amalgamation fast bei allen Zinkelektroden galvanischer Elemente vor. Am einfachsten bewerkstelligt man dieselbe, wenn man den Cylinder mit verdünnter Schwefel- oder Salz-

---

[1]) Schoop, Primär-Elemente. Verlag von W. Knapp. Halle a. S.

säure reinigt und in Quecksilber taucht, oder solches auftropfen lässt und mit einem Filzstück oder einer Bürste verreibt. Man reibt auch das Zink mit Quecksilberchlorid oder Nitratlösungen ein. Als geringe Änderung bei der Zusammenstellung des Daniell-Elementes findet man auch das Kupfer innen und Zink ausserhalb der Thonzelle angeordnet. Von grosser Wichtigkeit für die Güte des Elementes ist die Beschaffenheit der Thonzelle; ist dieselbe zu dicht, so steigt der innere Widerstand des Elementes; ist sie zu porös, so dringt Kupferlauge zum Zink und überzieht dieses mit Kupferschlamm. Man prüft die Thonzelle am besten vorher mit Wasser, letzteres darf nur langsam heraustreten.

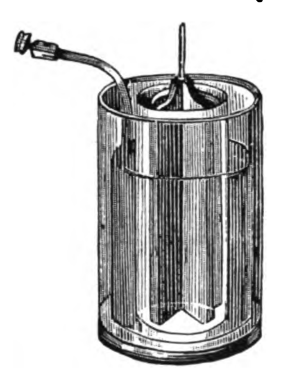


Fig. 2. Element von Daniell.

Die elektromotorische Kraft eines Daniell-Elementes beträgt 1,08 Volt. Der Preis der Pferdekraftstunde, erzeugt durch eine Daniell-Batterie, beträgt ca. 1 Mk.

Das Daniell-Element ist infolge seiner Konstanz für elektrolytische Zwecke passend zu verwenden.

Element von Meidinger.

Dieses Element (Fig. 3) ähnelt in seiner Zusammensetzung dem Daniell, die Elektroden bestehen ebenfalls aus Kupfer und Zink, und ersteres ist wieder umgeben von Kupfersulfat-Lösung, letzteres aber von Magnesiumsulfat-Lösung. Das Meidingersche Ballon-Element besteht aus dem Ballon von nebenstehend abgebildeter Form und aus dem unteren Glase mit einem Absatz. Auf dem Boden des Glasgefässes steht ein kleineres Glas, welches den Kupfercylinder aufnimmt. Durch einen isolierten Draht wird die Leitung nach aussen vermittelt. Der Zinkcylinder ist so angefertigt, dass er im oberen Teile des Glases sich befindet und auf dem Absatze aufliegt. Man beschickt das Glasgefäss zu drei Viertel mit einer Lösung aus 1 Teil krystallisiertem Magnesiumsulfat in 7 Teilen Wasser und schliesst das Element mit dem Ballon, welcher mit Kupfervitriolkrystallen und etwas Wasser gefüllt ist, ab. Das Zink wird amalgamiert benutzt, eine Thonzelle oder sonstiges Diaphragma fehlt. Durch den Korkverschluss mit Glasrohr dringt langsam etwas Kupfervitriol-Lösung aus, sammelt sich am Kupferblech und steigt höher. Hierdurch treten Erscheinungen ein, wie beim Daniell mit undichtem Thon-

cylinder, der Widerstand wächst in unangenehmer Weise. Hieraus wird ersichtlich, dass zur Ausführung von bestimmten Elektrolysen die Angabe der Anzahl der benutzten Elemente nicht genügt[1]. Die Meidinger können aber mit Benutzung von Messinstrumenten zur Elektrolyse dennoch Verwendung finden, was wohl auch heute noch hier und da der Fall ist. Die elektromotorische Kraft beträgt ca. 1,1 Volt, der innere Widerstand ist aber namentlich nach einiger Zeit der Zusammenstellung der Elemente ganz bedeutend.

Eine abgeänderte Form des Meidinger-Elementes benutzt die deutsche Reichs-Telegraphie. Dieses Modell (Fig. 4) besitzt vor dem

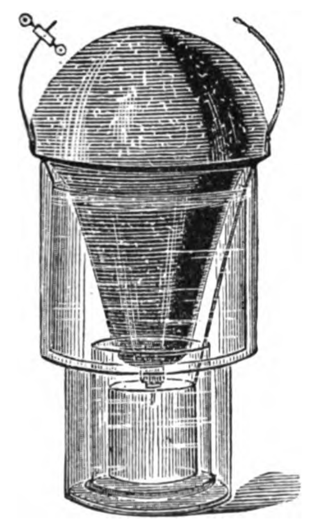


Fig. 3. Element von Meidinger.

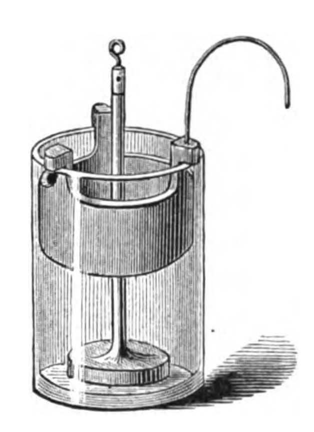


Fig. 4.
Element der Reichs-Telegraphie.

vorher beschriebenen einige Vorzüge. Es ist dies das sogen. Callaud-Element. In einem cylindrischen Glasgefässe hängt ein Zinkcylinder, der durch drei angegossene, nach aussen gerichtete Winkel im oberen Teile des Gefässes festgehalten wird. Am Boden befindet sich ein schmaler, kreisförmig gebogener Kupferblechstreifen, der mit einem isolierten Ableitungsdrahte versehen ist, oder an Stelle des Kupfers benutzt man eine runde Bleiplatte, wie in Fig. 4 angegeben ist. Man füllt zunächst verdünnte Zinksulfat-Lösung in das Gefäss bis zur Hälfte, und lässt dann mit Hülfe eines Schlauches schwere konzentrierte Kupfersulfat-Lösung am Boden einfliessen, bis dieselbe etwas unter dem Zinkrande steht. Die Flüssigkeitsschichten mischen sich nur sehr langsam.

1) Thomälen. Chem.-Ztg. 1894. 18. Nr. 59 u. 71.

Element von Grove.

Das Element (Fig. 5) besteht aus einem Zinkcylinder als Anode, welcher eine Thonzelle umgiebt; als Kathode dient ein Platinblech, welches **S**-förmig gerollt oder in Form zweier offener Röhren an einem starken Platindrahte befestigt ist. Das Zinkblech wird von verdünnter Schwefelsäure (1:12) umgeben, in der Thonzelle steht das Platin in starker Salpetersäure. Die stark oxydierende Salpetersäure wirkt als kräftiger Depolarisator. Es bildet sich Zinksulfat an der Zinkseite, während am Platin die Salpetersäure zu salpetriger Säure und Stickoxyden reduziert wird, hauptsächlich bildet sich Stickoxyd, das mit Luft die bekannten braunen Dämpfe von Untersalpetersäure giebt. Um den Austritt dieser Dämpfe zu verhindern, wird die Thonzelle mit einem Glas- oder Porzellandeckel verschlossen, der die Platinelektrode trägt. Letztere reicht durch einen Schlitz oder ein Loch hindurch, welches häufig mit Schwefel vergossen wird. Trotzdem entweichen Dämpfe in die Umgebung; eine Batterie solcher Elemente ist stets unter dem Abzuge aufzustellen. Die elektromotorische Kraft beträgt beim frisch gefüllten Elemente 1,8 bis 1,9 Volt, der innere Widerstand (gute Thonzelle vorausgesetzt) ist sehr gering und beträgt nur ca. 0,15 Ohm. Der starke Strom, den die Elemente anfangs liefern, hält leider nicht lange an, so dass sich dieselben für Elektrolysen, welche mehrere Stunden in Anspruch nehmen, nicht besonders eignen, wenigstens nicht ohne eingeschaltete Reguliervorrichtung.

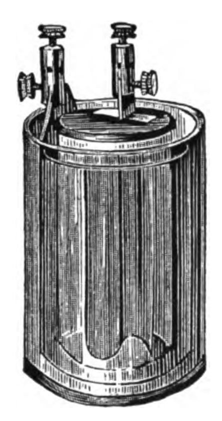


Fig. 5. Element von Grove.

Element von Bunsen.

Bunsen verbesserte das Grove-Element in der Weise, dass er die teuren Platinelektroden durch solche von Kohle ersetzte. Das Bunsen-Element enthält also ebenfalls in einem Glas- oder Steingutgefässe einen Zinkcylinder, welcher in verdünnter Schwefelsäure (1:12) steht. In dem Hohlraume des Zinkcylinders befindet sich die Thonzelle, welche mit starker Salpetersäure gefüllt ist und die Kohlenelektrode eingesenkt enthält. Letztere ist aus einem Stück Retortenkohle gesägt, hat meist rechteckigen Querschnitt und besitzt grosse Leitfähigkeit. Durch eine angeschraubte Klemme (Fig. 6), unter Zwischenlage eines Messing- oder Kupferplättchens, wird die Ver-

bindung und Leitung nach aussen hergestellt. Man lässt die Kohle ein gutes Stück aus der Zelle herausragen, um die Klemme einigermassen vor dem Säureangriff zu schützen. Eine andere Verbindung zwischen Kohle und Draht besteht darin, dass man in die Kohle ein Loch bohrt, in dasselbe einen dicken Metallstift, der mit Platin umkleidet ist, einsetzt. Der Metallstift trägt eine Höhlung zur Aufnahme von Quecksilber, wodurch die Verbindung mit der Leitung hergestellt wird. Der Zinkcylinder ist gut zu amalgamieren, ebenso wie beim Grove-Element. Die Vorgänge im Element sind dieselben wie beim Grove-Element, man stellt die Batterie daher ebenfalls am besten unter dem Abzuge auf, um von Säuredämpfen möglichst wenig belästigt zu werden. Die elektromotorische Kraft beträgt 1,8 Volt. Das Bunsen-Element eignet sich, ebenso wie Groves Element, mehr dazu, eine kurze Zeit starke Ströme zu liefern, als längere Zeit auszuhalten. Die elektromotorische Kraft sinkt nach einigen Stunden. Die Pferdekraftstunde, mit Bunsen-Elementen erzeugt, kostet nicht ganz 75 Pfg.

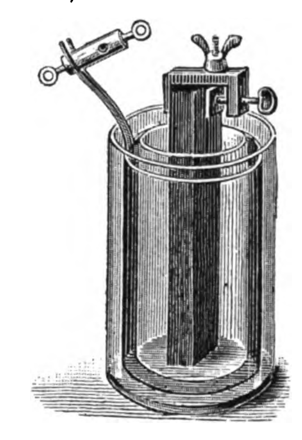


Fig. 6. Element von Bunsen.

Chromsäure-Element.

Füllt man in einem Bunsen- oder Grove-Element in die Thonzelle anstatt Salpetersäure konzentrierte Kalium- oder Natriumbichromat-Lösung und lässt an der Zinkelektrode die verdünnte Schwefelsäure, so erhält man ein ähnlich starkes Element. Da die verdünnte Chromsäure nur schwach auf Zink einwirkt, so lässt man die Thonzelle ganz fort und füllt diese Art Elemente mit einer Lösung, die man erhält durch Lösen von 1 Gewichtsteil Kaliumbichromat in 12 Teilen heissem Wasser, wozu man nach dem Erkalten vorsichtig 2 Gewichtsteile konzentrierte Schwefelsäure giesst. Man verwendet jetzt häufig das Natriumsalz und löst dann im Liter Wasser 200 g Natriumbichromat und vermischt die erkaltete Lösung mit 150 ccm Schwefelsäure. Die Chromsäure-Elemente sind in der Regel so eingerichtet, dass die Zinkplatte in nur geringer Entfernung zwischen zwei Kohlenelektroden untergebracht ist. Um die schnelle Zersetzung des Elektrolyten zu verhindern, sind diese Elemente fast immer als Tauchbatterien konstruiert, d. h. nach dem Gebrauche

lassen sich die Elektroden durch eine einfache Vorrichtung aus der Flüssigkeit heben (und ebenso wieder einsetzen). Die elektromotorische Kraft der frisch gefüllten Zelle beträgt 2,03 Volt, der innere Widerstand 0,82 Ohm. Die elektromotorische Kraft sinkt aber bald, so dass sich diese Elemente nur zu denselben Zwecken eignen, wie das Bunsen- oder Grove-Element.

Element von Leclanché.

Als Anode dient im Leclanché-Element ebenfalls Zink, die Kathode besteht aus Kohle mit einer Braunstein- (Mangansuperoxyd-) Mischung. Die Ausführung des Elementes ist verschieden. In einem viereckigen Glase (Fig. 7) ist ein Thoncylinder untergebracht, der die Kohlenelektrode aufnimmt, der Zwischenraum zwischen beiden ist mit gekörntem Braunstein und Pulver von Retortengraphit aus-

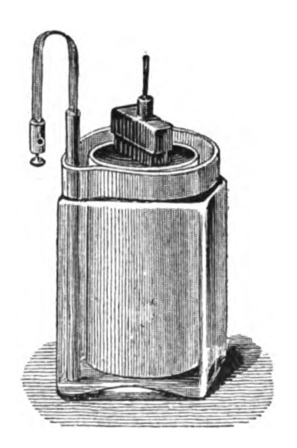
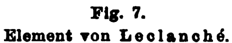


Fig. 7.

Element von Leclanché.

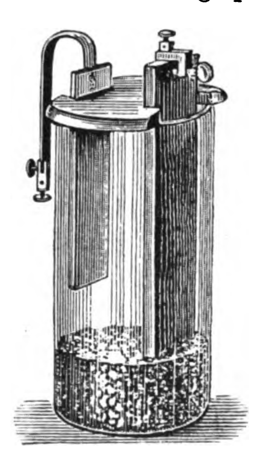


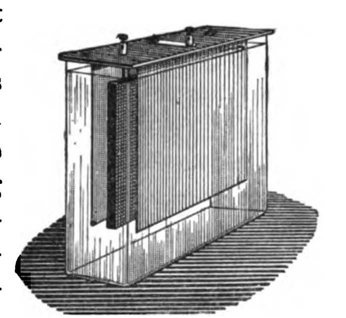
Fig. 8.
Braunstein-Element (Thor).

gestampft. Als Elektrolyt dient gesättigte Salmiaklösung. Um die Benutzung des Thoncylinders zu vermeiden, presst man aus einer Mischung von 40 Braunstein, 52 Kohle, 5 Schellack und 3 bis 4 Kaliumsulfat unter hohem Druck massive Cylinder, die in ihrer Form dem oben abgebildeten Thoncylinder mit seiner Elektrode und Füllung sehr ähnlich sind. Der als Anode dienende Zinkstab wird, getrennt durch ein Holzklötzchen, mit einem Gummiringe festgehalten. Eine vereinfachte Form zeigt Fig. 8. In einem hohen Glase ist eine bis zum Boden reichende Kohlenplatte untergebracht; am Boden befindet sich eine ca. 5 bis 6 cm hohe Mischung aus Braunstein und Kohle. Der Kohle gegenüber ist in 5 bis 6 cm Entfernung eine Zinkplatte an

dem Holzdeckel aufgehängt. Die Zinkplatte wird amalgamiert. Um das Auskriechen der Flüssigkeit zu verhindern, bestreicht man bei den Leclanché-Elementen die Ränder des Glases mit Fett. Durch Wasserverdunstung scheidet sich weisses Chlorzinkchlorammonium ab, welches durch verdünnte Salzsäure wieder in Lösung gebracht werden kann. Das Leclanché-Element hat eine elektromotorische Kraft von 1,4 bis 1,8 Volt und je nach der Konstruktion einen inneren Widerstand von 0,4 bis 2 Ohm. Es polarisiert sich sehr leicht, erholt sich zwar nach kurzer Zeit der Ruhe wieder, liefert aber eigentlich nur eine zufriedenstellende Leistung, wenn es durch grosse Widerstände geschlossen ist, wie z. B. im Telegraphendienst. Für elektrolytische Zwecke ist es weniger geeignet.

Cupron-Element.

Dieses Element ist noch relativ neu, verdiente aber seiner vorteilhaften Eigenschaften wegen in der Praxis mehr benutzt zu werden. Die Anode wird von Zink gebildet, während die wirksame Substanz der Kathode Kupferoxyd ist. Ätznatronlauge dient als Elektrolyt. Schon 1884 hatte Lalande ein Element mit Kupferoxyd als depolarisierenden Stoff konstruiert; die Versuche scheiterten daran, das beim Gebrauche reduzierte Kupfer wieder in einfacher Weise in Oxyd überzuführen. Die Firma Umbreit & Matthes in Leipzig bringt jetzt solche Kupfer-Zink-Alkali-Elemente in den Handel, die jenen Anforderungen leicht entsprechen. In einem länglichen Glaskasten (Fig. 9), der mit einem Hartgummideckel verschlossen ist, befinden sich zwei Zinkplatten und zwischen beiden eine poröse Kupferoxydplatte. Das Gefäss wird mit Natronlauge aus 180 bis 200 g technisch reinem Ätznatron im Liter (20 bis 21 Grad Bé.) gefüllt. Die Stromableitung nach aussen vermitteln Klemmen oberhalb des Deckels. Die Zinkplatten sind amalgamiert. Beim Stromschluss löst sich Zink auf, bildet mit dem Ätznatron Zinkoxydnatron, während an der Kathode das Kupferoxyd zu Kupferoxydul und schliesslich zu metallischem (Schwamm-) Kupfer reduziert wird.


Fig. 9. Cupron-Element.

Die elektromotorische Kraft des Cupron-Elementes beträgt in den ersten Minuten nach der Zusammenstellung 1 bis 1,1 Volt, die normale elektromotorische Kraft ist dagegen 0,8 Volt; der innere Widerstand beträgt nur 0,06 Ohm, so dass Entladestromstärken von

1 bis 1,5 Ampère entnommen werden können. Die Kapazität des kleinsten Modells (10 × 12 cm Platten) beträgt 25 bis 30 Ampèrestunden. Der Strom lässt nach, wenn alles Kupferoxyd reduziert, oder die Natronlauge in das Zinksalz verwandelt oder das Zink gelöst ist. Um das Kupfer wieder gebrauchsfähig zu machen, hat man nur die Platte abzuspülen und 24 Stunden an der Luft trocknen zu lassen oder 2 bis 3 Stunden einer Temperatur von 60 bis 80 Grad C. auszusetzen[1]). Das Cupron-Element zeichnet sich durch besondere Konstanz aus, selbst bei Abgabe starker Ströme. Durch Kurzschluss während einiger Minuten beseitigt man die anfängliche Überspannung. Der Zinkverbrauch beträgt 1,20 bis 1,25 g, der an Ätznatron ca. 3 g pro Ampèrestunde. Polarisation ist natürlich ausgeschlossen.

---

2. Kapitel.

Die Akkumulatoren.

Die Akkumulatoren oder elektrischen Sammler sind Apparate, ähnlich den galvanischen Elementen, die, wenn sie eine gewisse Zeit Elektricitätsmengen abgegeben haben, und, wie man sagt: »entladen« sind, durch Zuführung neuer elektrischer Energie wieder geladen, d. h. in gebrauchsfähigen Zustand übergeführt werden können. In geladenem Zustande enthalten sie gewisse Elektricitätsmengen aufgespeichert, daher der Name Sammler oder Akkumulator (Fig. 10). Der Akkumulator[2]) gehört, wie später erörtert wird, zu den umkehrbaren Elementen, und zwar stellt er eine praktisch sehr wichtige Einrichtung vor, indem das Verhältnis zwischen der durch Ladung aufgenommenen elektrischen Energie und der bei der Entladung wiedergewonnenen, wenigstens bei den Bleisammlern, ein relativ hohes ist (ca. 90 Proz. der Ampèrestunden). Die Blei-Akkumulatoren sind infolge vieler sehr günstiger Eigenschaften die beste und bequemste Stromquelle für elektrolytische Arbeiten. Dieselben werden von den verschiedensten Firmen in abweichenden Formen hergestellt; das Prinzip ist aber bei allen dasselbe. Es stehen sich Platten gefüllt oder überzogen mit »aktiver« Masse gegenüber, und zwar besteht die positive Platte aus Bleisuperoxyd, die negative aus metallischem Blei-

---

1) Bei der Regeneration bildet sich nach Schoop zum grössten Teil nur Kupferoxydul.

2) Elbs, Die Akkumulatoren. Leipzig 1893. Barth; Schoop, Sekundärelemente I—III. Verlag von W. Knapp. Halle 1895; Hoppe, Akkumulatoren, II. Aufl. Berlin 1892. Springer.

schwamm. Als Elektrolyt dient reine verdünnte Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,15). Die Verschiedenheit der einzelnen Fabrikate beruht auf der mannigfaltigen Art der Herstellung des Plattengerippes zur Aufnahme der aktiven Masse. Einen prinzipiellen Vorzug wird kein System vor dem andern haben. Die Haltbarkeit ist bei keinem Akkumulator unbegrenzt, bessere Fabriken garantieren aber für eine gewisse Zeit. Die Akkumulatorzelle ist aus Glas, Ebonit oder Blei hergestellt, für grössere Modelle benutzt man mit Bleiblech ausgeschlagene Holzkästen. In denselben befinden sich in der Regel eine ganze Reihe Platten in Abständen von ca. 5 bis 8 mm, und zwar wechseln immer positive und negative ab. Die gleichartigen Elektroden sind durch Bleileisten zu Gruppen verbunden. Man verwendet selten nur eine einzige grosse Superoxyd- und Bleischwammplatte, sondern zieht aus praktischen Gründen die Anwendung einer Anzahl gleich dicker kleinerer Platten vor, man bringt also abwechselnd z. B. vier negative und drei positive in einer Zelle unter. Um Kurzschlüsse zu vermeiden, sind zwischen die einzelnen Platten Glasröhren oder Glasstäbe eingesteckt, die auch das »Werfen« der Platten verhindern. Die Spannung des Akkumulators beträgt kurz nach der Ladung 2,5 Volt und kann beim Entladen ohne Schaden bis auf 1,85 Volt sinken. Ist eine Zelle soweit erschöpft, so braucht man dieselbe nur mit einer stärkeren Stromquelle in Verbindung zu bringen, um sie wieder in gebrauchsfähigen Zustand zu bringen. Ein Auseinandernehmen und Neufüllen wie bei Elementen ist unnötig. Sind die Akkumulatoren allseitig geschlossen, also sogen. transportable, so darf beim Laden nicht übersehen werden, durch Öffnen der Stöpsel den entstehenden Gasen einen Ausweg zu verschaffen. Man verbindet nun die braune Superoxydplatte mit dem positiven Pol einer kleinen Dynamomaschine oder Thermosäule oder einer Batterie von galvanischen Elementen, die Bleischwammplatte mit dem negativen Pole. Die Stärke des Stromes, die in den Akkumulator geschickt werden darf, d. h. die Ladestromstärke, ist für jedes Modell von der Fabrik vorgesehen. Das Laden der Akkumulatoren kann mit jeder beliebigen Stromquelle geschehen, die einen konstanten Strom von nicht zu geringer Stärke liefert. Selbst-

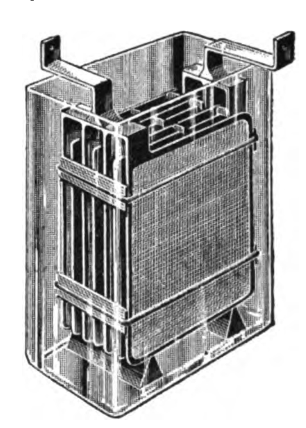


Fig. 10. Akkumulator.

verständlich muss die elektromotorische Kraft der Stromquelle überwiegen, um eine vollständige Ladung zu erzielen. Nimmt man die elektromotorische Kraft des Bleisammlers zu rund 2 Volt an und schaltet vier solcher hintereinander, so zeigt die zu ladende Säule 8 Volt, die ladende Stromquelle wird mindestens 10 Volt, besser 12 bis 13 Volt zeigen müssen. Kleinere Akkumulator-Modelle lassen sich bequem mit der Thermosäule laden[1]) oder auch eventuell mit einer Batterie Elemente[2]), für grössere (Fig. 11) ist eine kleine Dynamomaschine erforderlich. Man muss beim Laden mehrerer Akkumulatoren je nach der Kraft der Stromquelle eine verschiedene Schaltung derselben vornehmen. (Wird im Kapitel: Stromregulierung besprochen.) Der Strom wird beim Laden zunächst vollständig aufgenommen, die positive Platte wird allmählich schwarzbraun, die negative hellgrau, schliesslich beginnt, zuerst an der positiven Platte, dann auch an der negativen, eine immer stärker werdende Gasentwickelung, die man ca. eine Stunde lang andauern lässt. Bei neuen Akkumulatoren dauert die erste Ladung in der Regel sehr lange; ist vollständig geladen, was man sowohl an der gemessenen Spannung von 2,5 Volt als auch an dem specifischen Gewicht der Säure, 1,18 bis 1,20, erkennt, so wird bei neuen Akkumulatoren zunächst einmal mit der vorgeschriebenen Stromstärke vollständig entladen. Man ladet dann wieder bis zur gleichmässigen Gasentwicklung (»Kochen der Säure«).

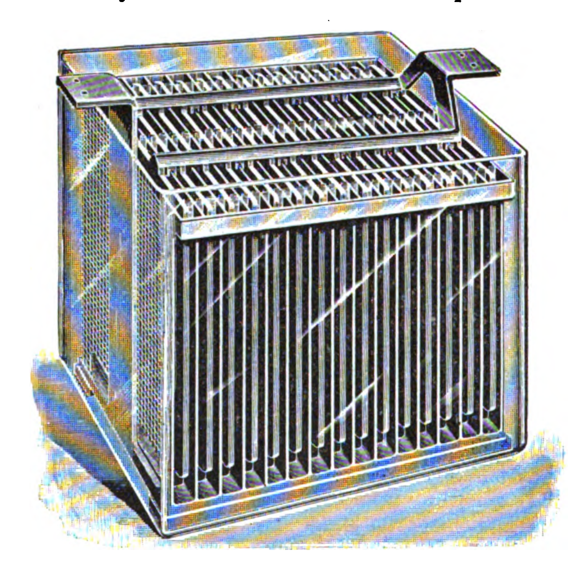


Fig. 11. Grosses Akkumulator-Modell.

Unter Kapazität eines Akkumulators versteht man seine Leistung in Ampèrestunden. Die aufgespeicherte Elektricitätsmenge kann, ohne

1) Elbs, Chem.-Ztg. 1893. 17. 66.

2) Heim empfiehlt die Elemente der Reichs-Telegraphie zu verwenden.

die vorgeschriebene Entladestromstärke zu überschreiten, in verschiedenen Quantitäten entnommen werden, entweder kürzere Zeit ein starker Strom oder umgekehrt. Ein Akkumulator von 100 Stunden Kapazität mit 10 Ampère Maximalentladung kann entladen werden mit

10 Ampère	während	10	Stunden,
5 »	»	20	»
1 »	»	100	»

Da jede Fabrik ihren Akkumulatoren eine genaue Vorschrift zur Behandlung beigiebt, so braucht hier nicht weiter darauf eingegangen zu werden. Zur Schonung der Akkumulatoren ist noch folgendes zu beachten, dass Kurzschlüsse streng zu vermeiden sind, dass nicht zu weit entladen wird, d. h. bis die Spannung unter 1,85 Volt sinkt, dass dieselben nicht zu lange unentladen stehen bleiben und dass sie vor heftigen Erschütterungen bewahrt bleiben. Da bei der Gasentwickelung immer kleine Tröpfchen der Säure herausgeschleudert werden, so bedeckt man die Zellen am besten mit Glas und schützt die in der Nähe befindlichen Metallkontakte. Hierdurch und durch Verdunstung wird ein öfteres Nachfüllen der Säure nötig.

Die Blei-Akkumulatoren eignen sich nicht nur für elektrolytische Versuche besonders gut, sondern ebenso für andere elektrochemische Zwecke. Für erstere sind meist nicht allzugrosse Modelle im Gebrauch, obwohl sich auch die grössten Typen eignen würden. Die Akkumulatoren sind eine weit vorteilhaftere Stromquelle als Elemente sowohl wegen ihrer Konstanz als auch der Bequemlichkeit der Ladung wegen. Ausserdem ermöglicht ihre hohe elektromotorische Kraft und der geringe innere Widerstand eine bedeutende Stromstärke. Schädliche Ausdünstungen sind ebenfalls nicht vorhanden.

Ausser den Blei-Akkumulatoren existieren noch andere sogen. Sekundärelemente oder Akkumulatoren, die nach einiger Vervollkommnung wohl noch technische Verwendung finden können. Hierzu gehören der Zink-Kupferoxydul-Sammler mit Zinkoxydkali-Lösung und der Zink-Bleisuperoxyd-Sammler mit verdünnter Schwefelsäure[1]. Beide kommen für elektrolytische Zwecke noch nicht in Frage.

In die Reihe der Sekundärelemente gehören ferner die verschiedenen Gaselemente und Gasbatterien, die aber so geringe Strommengen liefern, dass sie technisch bis jetzt noch nicht zu verwenden sind.

---

1) Siehe Schoop, Sekundär-Elemente III. Verlag v. W. Knapp, Halle a. S.

3. Kapitel.

Thermosäulen.

Verbindet man einen Metalldraht mit einem empfindlichen Galvanometer und erwärmt denselben an einzelnen Stellen, während andere vor Erwärmung geschützt oder abgekühlt werden, so zeigt der Ausschlag der Nadel das Entstehen eines Stromes an. Der Ausschlag wird stärker, wenn die molekulare Struktur eines Teiles des Drahtes durch Hämmern u. s. w. verändert wird. Nimmt man zwei verschiedene Metalle und erhitzt deren Berührungsstelle, so wird der Nadelausschlag sehr kräftig, und man erhält so ein Thermo-Element. Es ist nun in Bezug auf die Stärke des Stromes weder gleichgültig, welche Metalle sich berühren, noch wie stark die Berührungsstelle erhitzt wird. Man hat versucht, eine thermo-elektrische Spannungsreihe aufzustellen, die für Temperaturunterschiede von 100 Grad ihre Gültigkeit hat, wobei sich folgende Ordnung ergab: + Antimon, Eisen, Silber, Zink, Blei, Zinn, Kupfer, Gold, Platin, Quecksilber, Messing, Neusilber, Wismut —. Die Reihenfolge ist nicht als eine absolute zu betrachten, da Änderungen im Gefüge oder Verunreinigungen der Metalle die Stelle der einzelnen Glieder wesentlich verschieben können. Nach obiger Reihenfolge der verschiedenen thermochemisch wirksamen Metalle müsste die bekannte Zusammenstellung Antimon — Wismut die grösste elektromotorische Kraft zeigen, leider findet ein Anwachsen der elektromotorischen Kraft nur zwischen 15 bis 35 Grad C. statt. Kupfer — Wismut und Silber — Kupfer zeigen dagegen eine ganz gesetzmässige Zunahme. Bunsen stellte eine sehr kräftige Thermosäule zusammen, indem er Stäbchen aus natürlichem Kupferkies verband, das eine erhitzte, das andere abkühlte. Die elektromotorische Kraft stieg bis auf $^1/_{10}$ Volt. Einen praktischen Erfolg hatte diese Art Thermo-Element nicht. Thermosäulen, welche thatsächlich im Gebrauch gewesen sind, sind die Konstruktionen von Clamond und Noë. 1865 benutzte Marcus als negatives Metall eine dem Neusilber ähnliche Legierung aus 10 Kupfer, 6 Zink, 6 Nickel, als positives eine Legierung aus 12 Antimon, 5 Zink, 1 Wismut; diese Zusammenstellung eignete sich für hohe Temperaturen und ergab eine elektromotorische Kraft von etwas über $^1/_{20}$ Volt.

Fr. Noë vereinigte die beiden Metalle durch Guss, um das Löten zu umgehen. Zur Herstellung eines Einzelelementes wurde in eine geeignete Form eine Metallkapsel gestellt, die mit einem Eisenstift

versehen war. Durch die Öffnung der Kapsel laufen mehrere Neusilberdrähte, die das elektronegative Metall bilden; in den Zwischenraum wird eine Legierung von 63 Proz. Antimon und 37 Proz. Zink gegossen. Der Eisenstift dient nur zur Zuleitung der Wärme, und um die Elemente vor der Einwirkung der direkten Flamme zu schützen. Eine Anzahl solcher Elemente wurde kranzförmig zu einer Säule vereinigt (Fig. 12), indem die Eisenspitzen in der Mitte fast zusammenliefen, wo sie erhitzt wurden, während die Neusilberdrähte an der Peripherie an Kühlplatten angelötet waren. Eine solche Säule von 128 Einzel-Elementen ergab nur eine elektromotorische Kraft von 2,2 Volt. Dieser Umstand und beständige Reparaturen verhinderten eine ausgedehnte Verwendung.

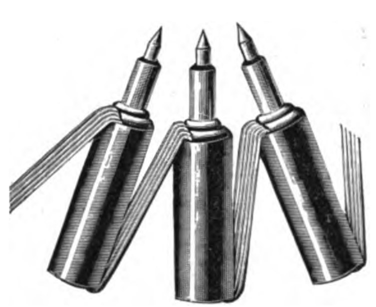


Fig. 12. Thermo-Elemente nach Noë.

Clamond konstruierte ebenfalls eine Säule (Fig. 13 und 14). Er bediente sich zwar der Legierung von Zink und Antimon, nahm aber an-

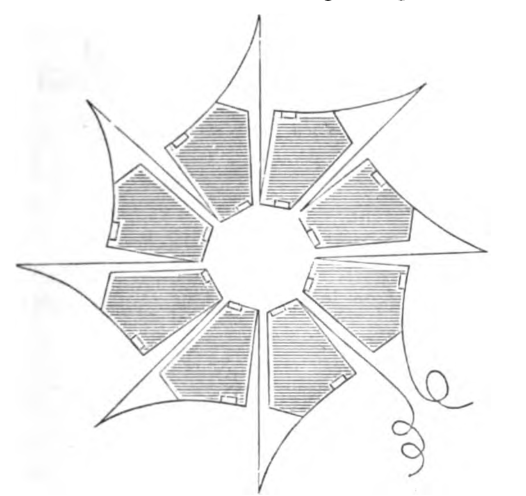




Fig. 13. Thermo-Elemente von Clamond.

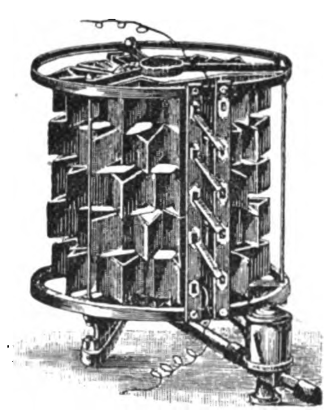


Fig. 14. Thermosäule von Clamond.

statt des Neusilbers Weissblech (verzinntes Eisenblech). Die Elemente wurden derart gegossen, dass sie sich zum Kranze zusammenlegen liessen. An jedes war ein Metallstreifen angegossen. Die einzelnen Elemente waren durch Asbest und Natronwasserglas isoliert, dagegen vermittelte der eingegossene Blechstreifen durch einfaches Anlöten an das nächste Element die Verbindung der einzelnen Elemente zur

Säule. Die nach. aussen überstehenden Flügel der Metallstreifen dienten als Kühlfläche. Die Erhitzung geschah durch kleine Flämmchen im Innern der von den Kränzen gebildeten Röhre. Solche Kränze waren mehrere aufeinander gelegt.

Eine solche Clamondsche Säule neuerer Konstruktion, bestehend aus 60 Einzel-Elementen, braucht pro Stunde 150 Liter Gas und giebt eine elektromotorische Kraft von 4 Volt; der innere Widerstand beträgt 0,94 Ohm. Es existieren auch grössere Modelle von 120 Elementen.

Die Säule unterliegt aber, wie die vorige, sehr leicht der Zerstörung und ist schwierig zu reparieren. Sie hat für elektrolytische

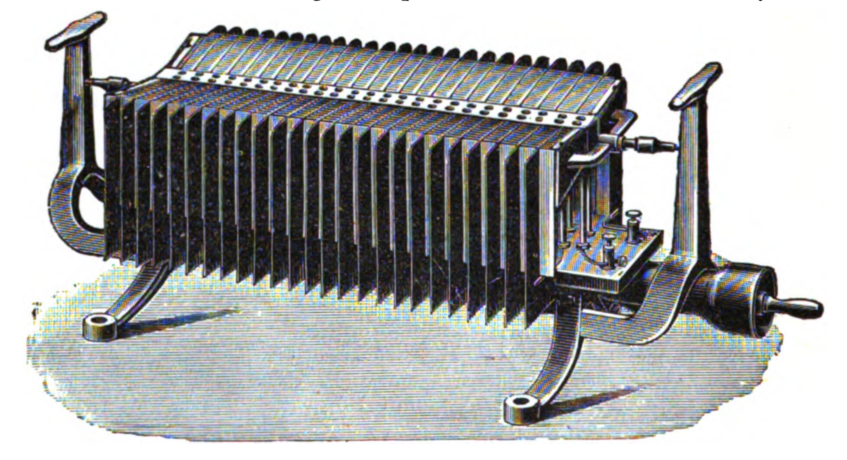


Fig. 15. Thermosäule von Gülcher.

Versuche Verwendung gefunden, ist aber jetzt meist aus den Laboratorien verschwunden.

Während bei den beiden bisher besprochenen Thermosäulen die Erhitzung sämtlicher Elemente von einem gemeinsamen centralen Raume aus geschah, hat bei der Gülcherschen Thermosäule jedes einzelne Element seine eigene kleine Heizflamme. Die Gülchersche Thermosäule (Fig. 15) ist die einzige, jetzt im Gebrauch befindliche Thermosäule, sie stellt für das Laboratorium einen sehr brauchbaren Apparat und eine bequeme Stromquelle dar; es möge deshalb etwas näher auf die Beschreibung dieser Säule eingegangen werden. Die positiven Elektroden sind (Fig. 16) aus Hohlkörpern und zwar aus dünnen Röhrchen *A* gebildet, die aus Argentan (Nickellegierung) hergestellt sind. Diese Argentanröhrchen dienen gleichzeitig zur Zuführung des Gases. Sie sind in einer Schieferplatte befestigt und stehen durch Öffnungen

in derselben mit dem wagerecht im Boden liegenden Hauptgasleitungskanal in Verbindung. Der Gaskanal besitzt eine Schlauchtülle zum besseren Anschluss an die Gasleitung; die Tülle ist mit einer Einströmungsdüse und Öffnungen für die Luftzuführung versehen, ähnlich wie die Einrichtung bei einem Bunsenbrenner, um eine vollkommene Verbrennung des Gases zu erzielen. Zwischen der positiven und negativen Elektrode ist ein cylindrisches Verbindungsstück *B* aus Stahl oder Schmiedeeisen eingefügt, welches unten zu vier Stegen ausgebildet, mit dem Argentanröhrchen hart verlötet ist. Die negativen Elektroden sind um das obere Ende des cylindrischen Stahlstückes herumgegossen (*C*), sie bestehen aus einer sehr dauerhaften Antimonlegierung, deren Zusammensetzung und Herstellungsweise Fabrikgeheimnis ist. Die Form der negativen Elektroden an der Erwärmungsstelle ist ebenfalls ein hohler Cylinder mit eingegossener Drahtspirale, der in eine dreieckige Verlängerung (C_1) ausläuft, an deren Ende Kupferstreifen (*D*) angelötet sind, die durch die Schieferplatte festgehalten, teils zur Abkühlung, teils zur Verbindung der einzelnen Elemente dienen. Um letzteres zu erreichen, ist jede Kühlplatte durch einen kurzen angelöteten Kupferdraht mit dem Argentanröhrchen des nächsten Elementes leitend verbunden. Lässt man nun Gas in den Gaskanal der Säule einströmen, so mischt sich zunächst an der Einströmungsdüse das Gas mit Luft; dieses Gemenge strömt in den Kanal und gelangt von hier in die einzelnen Argentanröhrchen. Durch kleine Speckstein-Einlochbrenner (*E*), die am oberen Ende dieser Röhrchen eingeschraubt sind, tritt das Gasgemisch aus, verbrennt mit kleiner, blauer, nicht leuchtender Flamme und erhitzt das cylindrische Verbindungsstück zwischen positiver und negativer Elektrode.

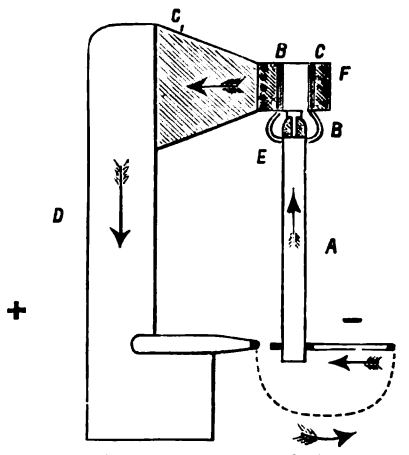


Fig. 16. Thermo-Element von Gülcher.

Will man die Säule in Gebrauch nehmen, so setzt man zunächst auf die cylindrischen Öffnungen der Elemente die separat gelieferten kleinen Schornsteine (die Figur ist ohne die Schornsteine gezeichnet), indem man die Glimmerröhrchen in die Öffnungen einführt. Die Schornsteine werden beim weiteren Gebrauche nicht mehr entfernt.

Man lässt dann $1/_2$ bis 1 Minute Gas durch die Säule streichen, ohne zu entzünden, um die Luft aus Schlauch und Apparat zu entfernen. Alsdann entzündet man das den hohlen Elementen entströmende Gas oberhalb der Schornsteine, wobei namentlich am Anfang wiederholt nachzusehen ist, ob auch sämtliche Flämmchen brennen. Nach 10 bis 15 Minuten ist die Säule soweit erwärmt, dass sie ihre volle elektromotorische Kraft liefert. Die Säule wird am besten an einem trockenen, vor Säuredämpfen und Zugluft geschützten Orte aufgestellt; letzteres deshalb, weil durch das Verlöschen einzelner Flämmchen Widerstände in den Stromkreis kommen, welche die volle Bethätigung der Säule verhindern. Nicht zu übersehen ist ferner, dass die einzelnen Elemente durch Überhitzen beschädigt werden; es ist also geboten, für den Betrieb einen gleichmässigen Gasdruck zu benutzen. Am vorteilhaftesten ist ein solcher von 30 mm Wassersäule; mehr wie 50 mm sollte derselbe ohne Gefahr für die Säule nicht betragen. Zweckmässig schaltet man deshalb zwischen die Einströmungsöffnung der Säule und die Gasleitung (deren Druck meist in der Nacht ein anderer ist, als am Tage), einen Gasdruckregulator ein[1]).

Die Säule wird in drei verschiedenen Grössen, d. h. mit verschiedener Anzahl hintereinander geschalteter Elemente geliefert.

A. Säule mit 60 Elementen, braucht pro Stunde 170—180 Liter Gas (Preis 190 Mk.),

B. Säule mit 50 Elementen, braucht pro Stunde 130 Liter Gas (Preis 160 Mk.),

C. Säule mit 26 Elementen, braucht pro Stunde 70 Liter Gas (Preis 85 Mk.).

Der innere Widerstand beträgt bei A 0,65 Ohm, die elektromotorische Kraft 4 Volt; bei B 0,50 Ohm und 3 Volt; bei C 0,25 Ohm und 1,5 Volt.

Bei gleichem äusseren Widerstande ist demnach mit dem grössten Modell eine Stromstärke von rund 3 Ampère zu erzielen, was für alle elektrolytischen Zwecke genügt. Bei Anschaffung wählt man am besten das grösste Modell, da sich auch von diesem in einfacher Weise geringere elektromotorische Kräfte abnehmen lassen. Der Gasverbrauch ist gering, und die Betriebskosten betragen je nach den örtlichen

1) Die Gülchersche Thermosäule liefert die Firma E. Leybolds Nachf., Köln, von der auch entsprechende Gasdruckregulatoren bezogen werden können.

Gaspreisen pro Stunde nur $2^1/_2$ bis 3 Pfg. Im Vergleich zu den andern vorher aufgeführten Thermosäulen arbeitet die Gülchersche bedeutend ökonomischer als jene, indem der Nutzeffekt, d. h. der von der verbrauchten Wärme in elektrische Energie umgesetzte Anteil, der bei der Noë- und Clamond-Säule nur 0,35 Proz. beträgt, sich bei der Gülcherschen Säule auf 1,04 Proz. beläuft. (Dynamomaschinen wandeln von der durch Verbrennen von Kohle erzeugten Wärme etwa 6,4 Proz. in elektrische Energie um.) Als ideale Maschine zur Umwandlung von Wärme in Elektricität ist also weder die Thermosäule noch die Dynamomaschine anzusehen (letztere allerdings hauptsächlich auf Kosten der unökonomisch arbeitenden Antriebsdampfmaschine). Die Gülchersche Thermosäule ist namentlich für kleinere elektrolytische Anlagen ein bequemer und im Betriebe billiger Apparat.

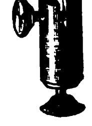


Fig. 17. Klemmschraube zur Stromabnahme von den Kühlflügeln.

Die Thermosäule dient im elektrolytischen Laboratorium hauptsächlich zum Laden von kleineren Akkumulatoren oder direkt zu elektrolytischen Versuchen. In letzterem Falle eignet sie sich ganz besonders gut für die Trennung verschiedener Metalle voneinander, wenn dabei eine bestimmte Spannung nicht überschritten werden soll. Da die Kupferkühlplatten durch einen Draht mit dem nächstfolgenden Elemente in leitender Verbindung stehen, also sämtliche Elemente hintereinander geschaltet sind, so kann man dadurch, dass man den Strom von den Kühlplatten abnimmt, die Spannung in jeder beliebigen Höhe von 0 bis 4 Volt in Abständen von 0,06 Volt abnehmen. Man entfernt zu diesem Zwecke die schützende Lackschicht an einer bestimmten Stelle des Kühlflügels und befestigt daran eine geeignete Klemmschraube (Fig. 17). Die Anzahl der zur Erzielung einer bestimmten elektromotorischen Kraft nötigen Elemente (bezw. Flügel) erfährt man einfach durch Division der gesuchten elektromotorischen Kraft durch 0,06.

Will man mit einer solchen Säule eine Akkumulatorenbatterie laden, so verbindet man den positiven Pol der Säule mit dem positiven Pol der Batterie, ebenso die negativen Pole miteinander. Da die Spannung der Säule ca. 4 Volt beträgt, so müssen die zur Ladung bestimmten Akkumulatoren nebeneinander geschaltet werden, weil die Spannung der letzteren beim Laden bis auf 2,7 Volt steigen kann. Die erforderliche Ladezeit lässt sich in einfacher Weise berechnen. Will man beispielsweise vier Akkumulatoren von je 8 Ampèrestunden Kapazität frisch laden, so sind 32 Ampèrestunden

aufzubringen. Rechnet man den Ladestrom der Thermosäule zu 2 bis 2,2 Ampère, so sind 32 : 2 bis 2,2, also $14^1/_2$ bis 16 Stunden erforderlich.

4. Kapitel.

Dynamomaschinen.

Ausser den beiden erwähnten Arten, elektrische Energie zu erzeugen, giebt es noch eine dritte; diese besteht darin, dass durch mechanische Bewegung, hier Drehung, einer geschlossenen Drahtwickelung zwischen den Polen eines Magneten, also in einem magnetischen Felde, in dieser Drahtwickelung elektrische Ströme induziert werden. Der auf diese Art erzeugte elektrische Strom kommt für die elektrolytische Analyse meist nur insofern in Betracht, als derselbe zum Laden von Akkumulatoren dient, obwohl sich, wie später gezeigt wird, mit Hülfe geeigneter Widerstandsvorrichtungen, auch direkt mit Maschinenstrom elektrolytische Analysen ausführen lassen.

Von den beiden grossen Gruppen der Dynamomaschinen: Gleichstrom- und Wechselstrommaschinen, kommen für elektrolytische Zwecke nur Gleichstrommaschinen in Frage, da Wechselstrom keine eigentliche Elektrolyse zu stande bringt. Der bewegte Teil der Dynamomaschine wird mit dem Namen Anker oder Induktor belegt, und zwar je nach seiner Gestalt als flacher Ring: Flachringanker (Flachringmaschinen), oder als Cylinder: Trommelanker (Trommelmaschinen). Der Anker bewegt sich zwischen den Schenkeln eines Magneten, der aber kein permanenter ist, sondern ein Elektromagnet, der durch einen Teil des von der Maschine gelieferten Stromes erregt wird. Hierdurch können drei verschiedene Modifikationen der Dynamomaschinen entstehen, die thatsächlich alle drei gebaut werden. Die nebenstehenden schematischen Zeichnungen geben die drei Typen wieder. Die im Anker auftretenden Stromimpulse werden im Kommutator oder Kollektor gesammelt und durch die Bürsten an die Stromleitung abgegeben. Bei Fig. 18 fliesst der Strom der Reihe nach von den Drähten des Ringes *R* durch die Bürste *B* um die Windungen der Magnetschenkel *M* und erst dann zur einen Polklemme, von hier durch den einen Widerstand (in unserem Falle eine Akkumulatorenbatterie) zur andern Klemme und durch die Bürste *C* zum Ring zurück. Diese Art Maschinen bezeichnet man mit Hauptstrommaschinen. Führt man den Hauptstrom, der von dem Induktor kommt, direkt in die äussere Leitung und sendet um die Magnete nur einen Zweigstrom, so entsteht das Schema Fig. 19.

Der von den Bürsten B und C kommende Strom teilt sich bei T_1 und T_2 und geht teils durch den äusseren Widerstand W, teils um die Magneten M. In der Regel führt die Zweigleitung noch durch einen variablen Widerstand S, den sogen. Regulierwiderstand, um die Stärke des Magnetismus passend zu ändern. Diese Art Maschinen nennt man Nebenschlussmaschinen. Die dritte Art der Schaltung ist die sogen. gemischte Schaltung. Diese besteht darin, dass die Magnete sowohl durch den Hauptstrom als auch durch einen Zweigstrom erregt werden. So gebaute Maschinen heissen Compoundmaschinen (Fig. 20). Der (stark gezeichnete) Hauptstrom geht vom Ring R durch die Bürsten um die Magnete M und durch den äusseren

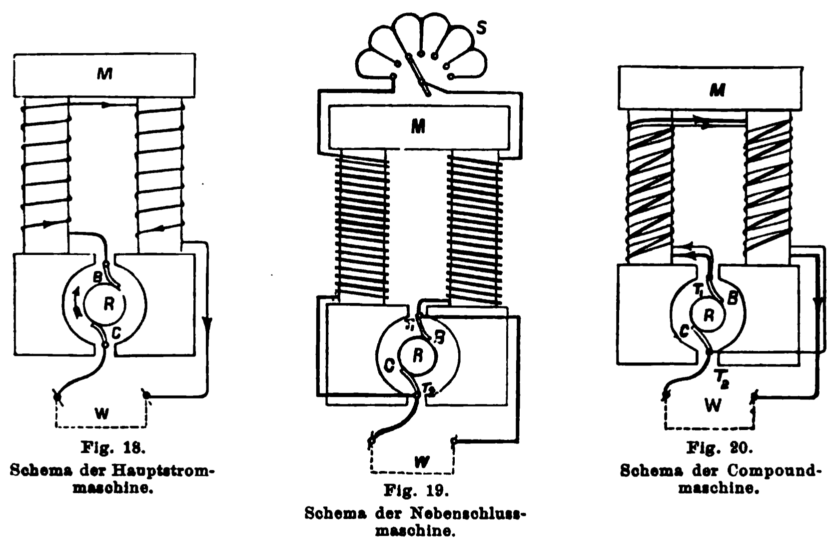


Fig. 18. Schema der Hauptstrommaschine.

Fig. 19. Schema der Nebenschlussmaschine.

Fig. 20. Schema der Compoundmaschine.

Widerstand W, ausserdem zweigt sich aber bei T_1 und T_2 der (schwach gezeichnete) Nebenstrom ab und fliesst in vielen Windungen um die Magnete. Diese drei Arten unterscheiden sich nun voneinander dadurch, dass ihre Klemmenspannung und demnach die zu liefernde Stromstärke sich je nach dem Einfluss des äusseren Widerstandes verschieden verhält. Bei den Hauptstrommaschinen nimmt die Klemmenspannung bei wachsendem äussern Widerstande erst ein wenig zu, dann stetig ab. Da sich nun die Stromstärke durch Division der Klemmenspannung durch den äusseren Widerstand ergiebt, so muss auch die Stromstärke bei wachsendem äusseren Widerstande rasch und stetig abnehmen. Fast das entgegengesetzte Verhalten zeigt eine Nebenschlussmaschine. Die Klemmenspannung nimmt bei wachsendem äusseren Widerstande erst rasch zu, dann langsamer, und wird end-

lich nahezu konstant. Die Stromstärke im äusseren Stromkreise ist anfangs schwach, wächst aber, wenn der Widerstand grösser wird, weil die Magnete stärker erregt werden, und erreicht bei bestimmtem äusseren Widerstande ihren maximalen Wert. Bei einer Compoundmaschine mit gemischter Bewickelung ändert sich die Klemmenspannung wenig oder gar nicht, auch wenn der äussere Widerstand stark variiert. Hauptstrommaschinen sind demnach für elektrolytische Zwecke nicht geeignet. Von den beiden anderen Arten wählt man ausschliesslich die Nebenschlussmaschinen, weil sie die wichtige Eigenschaft besitzen, dass sie bei Betriebsstörungen ihre Pole nicht umkehren können. Die Nebenschlussmaschinen bieten noch den Vorteil, durch Anbringung eines Nebenschlussregulators die Klemmenspannung der Maschine verändern zu können. Vergrössert man nämlich durch diesen Regulator den Widerstand der Bewickelung der Magnete, so wird das magnetische Feld der Maschine schwächer, und die Spannung sinkt. Auf diese Weise lässt sich die Spannung in weiten Grenzen variieren. Durch Vermehrung oder Verminderung der Umlaufsgeschwindigkeit des Ankers hat man ebenfalls ein Mittel in der Hand, die Spannung zu verändern. Man greift aber nicht gern zu diesem Mittel. In der Regel werden die Dynamos schon für bestimmte Spannungen und Stromstärken gebaut. Für chemische Zwecke baut man solche mit geringen Spannungen und hohen Stromstärken, die Abmessungen chemischer Dynamos schwanken daher zwischen 4 bis 20 Volt und 50 bis 500 Ampère, dagegen liefern die Maschinen zur Beleuchtung 65 oder 110 Volt, bleiben aber mit ihrer Stromstärke meist unter 100 Ampère.

Der Antrieb der Maschinen erfolgt in verschiedener Weise je nach den vorhandenen Einrichtungen entweder durch Riemenübertragung oder bei überflüssigem Dampf in einer Dampfdynamo durch diesen. Fig. 21 zeigt eine solche Einrichtung einer kleinen Maschine der Firma: Deutsche Elektrizitätswerke, Garbe, Lahmeyer & Co., Aachen, die sich sehr gut bewährt. Selbstverständlich lässt sich zum Betriebe der betreffenden Type ein kleiner Gasmotor oder eine kleine Turbine ebenso gut verwenden.

Für elektrolytische Zwecke erfreuten sich die Flachringmaschinen von Schuckert & Co. in Nürnberg (von ähnlicher Form wie Fig. 23) einer grossen Beliebtheit. Dieses Modell wird von der Firma nicht mehr gebaut und ist durch andere in Fig. 22 wiedergegebene Maschinen ersetzt. Für geringere Leitungen sind die Maschinen zweipolig, für stärkere mehrpolig eingerichtet.

Beim Gebrauch aller der verschiedenen Typen der Dynamomaschinen ist zu beachten, dass man die Maschine erst eine Zeitlang leer laufen oder, wie man auch sagt, anlaufen lässt, d. h. ohne sie mit dem Stromkreise, also z. B. den Akkumulatoren, zu verbinden,

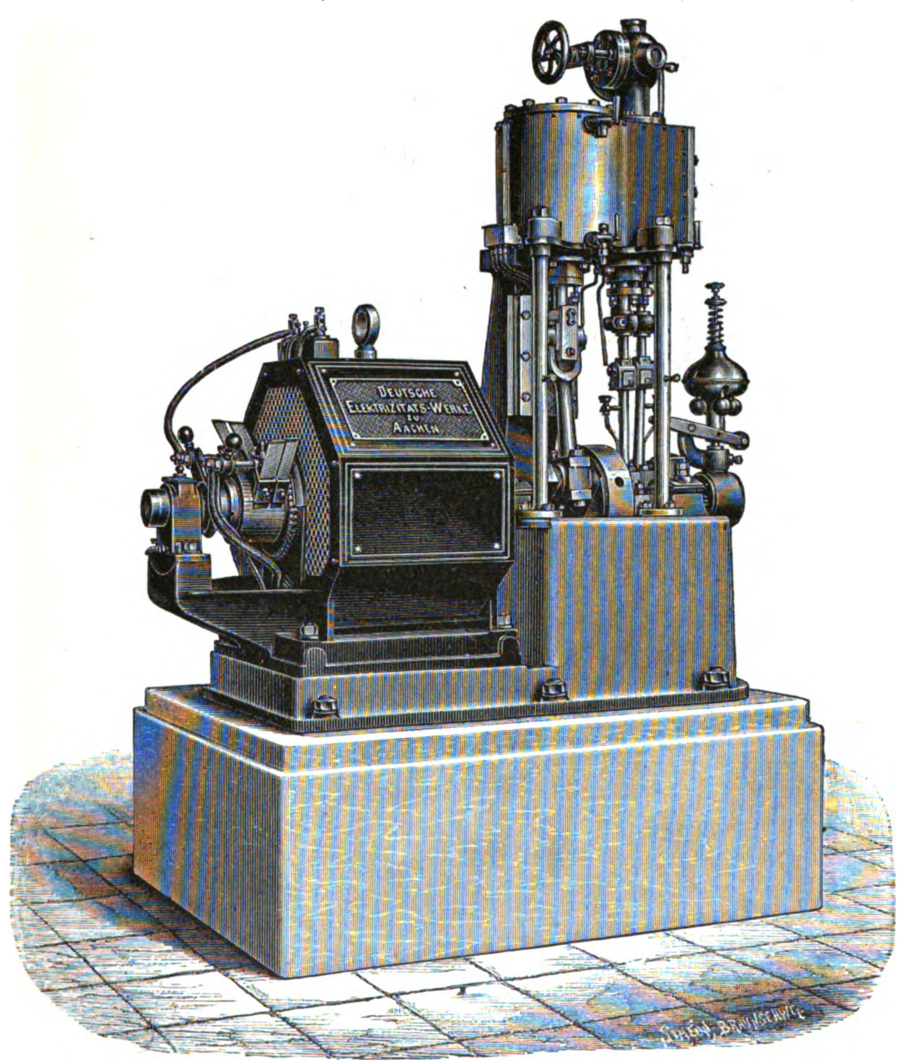


Fig. 21. Dampf-Dynamo der Deutschen Elektrizitätswerke zu Aachen.

bis sie die nötige Tourenzahl und die festgesetzte Spannung zeigt. Andernfalls kann der Fall eintreten, dass nicht ganz entladene Akkumulatoren ihren Strom rückwärts in die Maschine senden. Bei Kurzschluss der Maschine, d. h. wenn der äussere Widerstand auf

Null sinkt, ist die Stromstärke ebenfalls Null, die Maschine ist stromlos; es fliesst kein Strom mehr um die Schenkel, die Maschine hört

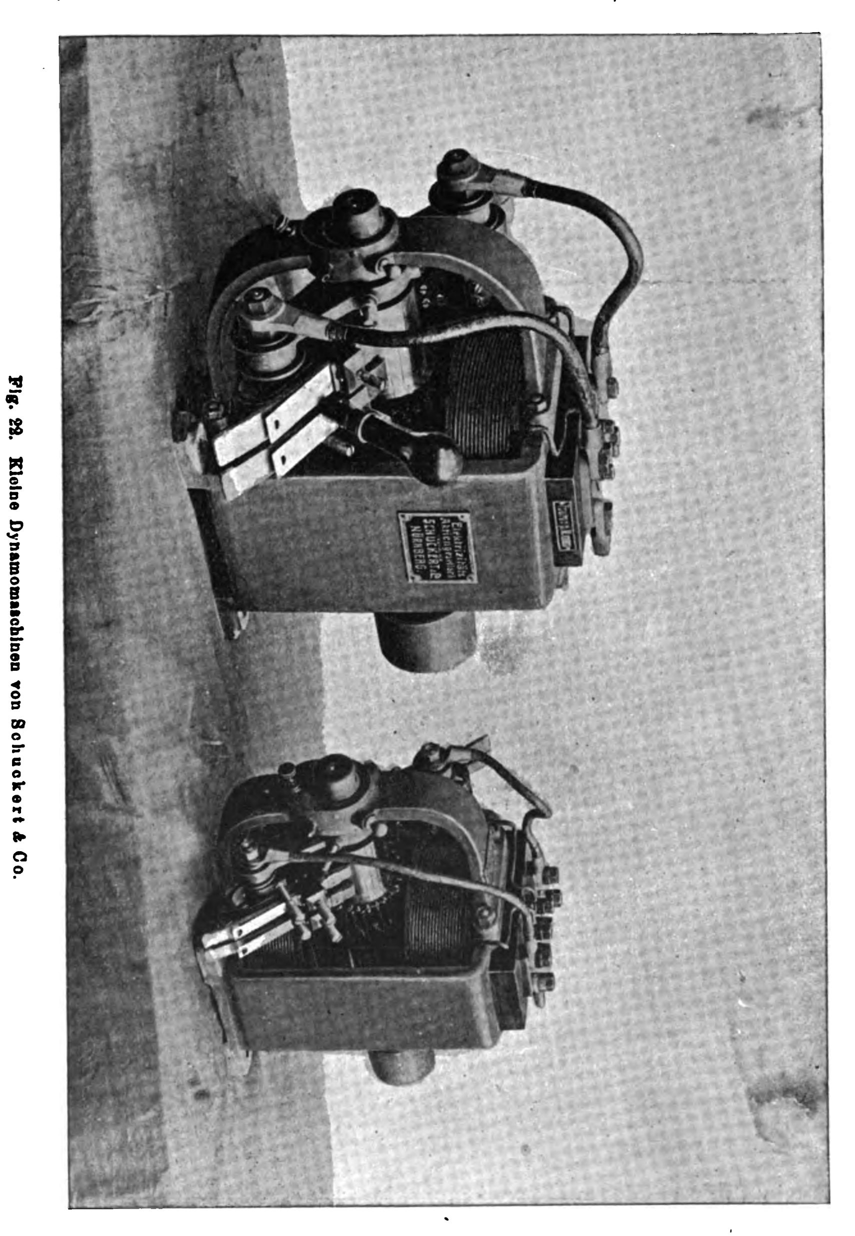


Fig. 22. Kleine Dynamomaschinen von Schuckert & Co.

auf zu wirken, bei Hauptstrom- und Compoundmaschinen verbrennt der Anker. Die Maximalleistung ergiebt eine Maschine, wenn der

Aussenwiderstand ein wenig grösser ist als der innere Widerstand. Für elektrolytische Zwecke wird es in der Regel genügen, eine Maschine von 10 bis 12 Volt Spannung und 70 bis 100 Ampère Stromstärke zu benutzen. Damit lassen sich vier hintereinander geschaltete Akkumulatoren laden, die für eine grosse Anzahl Elektrolysen ziemlich lange Strom liefern können.

Für die Aufstellung und den Gebrauch der Dynamomaschine mögen noch folgende Winke dienen. Da es sich für elektrolytische Zwecke immer um kleinere Modelle handelt, so ist es bei der Aufstellung zweckmässig, dieselbe auf solid gemauertem Fundamente erhöht aufzustellen, um der Beobachtung und Bedienung besser zugänglich zu sein. Ferner sind für Maschinen, die durch Riemen angetrieben werden, Fundamentschienen nötig, die ein Verschieben der Maschine gestatten, um schlaff gewordene Riemen in einfachster Weise anzuspannen. Ein nicht zu übersehender Punkt ist das Ölen der Lager der Maschine mit der Hand oder durch selbstthätige Apparate. Weitere Aufmerksamkeit erfordert der Betrieb der Bürsten. Bewährt haben sich Blechbürsten aus dünngewalztem Kupferblech, besser als geflochtene Drahtbürsten. Die Bürsten sind so zu stellen, dass sie leicht, aber sicher anliegen. Liegen sie zu lose an, so entstehen Funken, sind sie zu fest angepresst, so wird der Kollektor infolge der grossen Reibung unnötig erwärmt und abgenutzt. Blechbürsten liegen sehr gut an und arbeiten funkenlos. Neue Bürsten lässt man erst bei leer laufenden Maschinen am Kollektor sich anpassen und glatt schleifen, um die schädigende Funkenbildung zu umgehen. Ein Verschieben der Bürsten während des Ganges ist mit grosser Vorsicht vorzunehmen, um nicht seinen Körper in die Leitung einzuschalten und sich kräftigen Schlägen auszusetzen. Ist der Kollektor rauh geworden und giebt zu Funkenbildung Veranlassung, so lassen sich leichte Unebenheiten durch Anlegen von Schmirgelpapier glatt schleifen, bei gröberen lässt man den Kollektor an einer Feile rund laufen oder in schlimmen Fällen auf der Drehbank abdrehen. Durch Abnutzung von Bürsten und Kollektor bildet sich ein feiner Metallstaub, der durch öfteres Ausblasen mit dem Blasebalge zu entfernen ist. Besonders gilt das vom Kollektor und Anker, um Kurzschlüsse einzelner Segmente zu verhindern. Die Leitungen zwischen Maschine und Akkumulatoren und die Schaltvorrichtungen sind nicht zu schwach zu wählen.

Für gewöhnlich sind die Maschinen auf bestimmte Spannungen gebaut, man konstruiert jetzt aber auch Maschinen für elektro-

chemische Zwecke, welche die Abnahme der verschiedensten Leistungen an Stromstärke und Spannung ermöglichen. Dies wird sowohl durch Parallel- oder Hintereinanderschaltung zweier Wickelungen auf dem Anker, welche zu zwei Kommutatoren führen, als auch durch verschiedene Schaltung der Feldmagnetwickelung erreicht.

Derartige Maschinen lassen sich natürlich ebenso gut für elektrolytische Zwecke benutzen. Eine solche ist die in Fig. 23 abgebildete

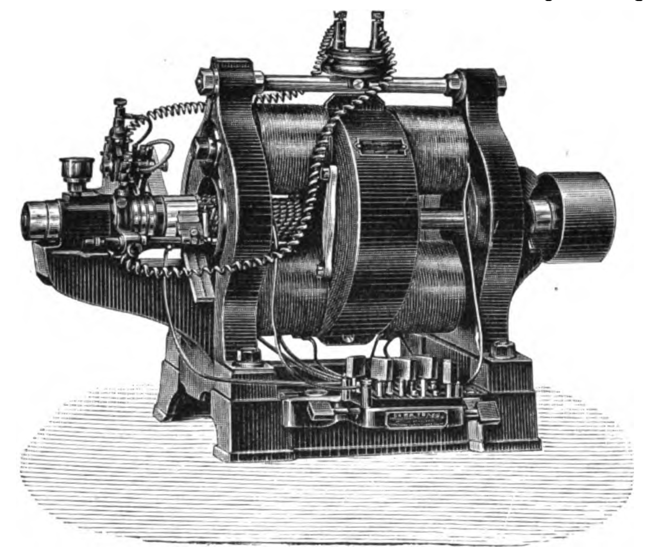


Fig. 23. Universal-Dynamomaschine der Gebr. Fraas-Wunsiedel.

Universal-Dynamomaschine der Gebr. Fraas in Wunsiedel. Diese ist gleichzeitig noch eingerichtet ausser Gleichstrom, Wechsel- und Drehstrom zu liefern.

Ausser den hier angeführten Modellen sind natürlich auch diejenigen anderer Fabriken mit anderen Formen zu obigen Zwecken verwendbar.

---

5. Kapitel.

Die Theorie der Voltaschen Ketten.

Alle die (II. Abschn., I. Kapitel) einzeln besprochenen Anordnungen, welche durch chemische Vorgänge elektrische Energie erzeugen, belegt man mit dem Namen Voltasche oder Galvanische Ketten. Zunächst ist dabei gleichgültig, zwischen welchen einzelnen Teilen der Anordnung der chemische Vorgang stattfindet, ob zwischen den Elektroden oder zwischen den Flüssigkeiten, oder zwischen

Elektroden und Flüssigkeiten. Volta und seine Anhänger nahmen an, dass der eigentliche Sitz der elektromotorischen Kraft in solchen Zusammenstellungen an der Berührungsstelle der Metalle zu suchen sei. Nach den Untersuchungen von Edlund wissen wir aber, dass die Potentialdifferenzen der Metalle untereinander nur sehr gering sind und in Bezug auf die Grösse der elektromotorischen Kraft der Voltaschen Ketten fast gar nicht ins Gewicht fallen. Zwischen zwei aneinander grenzenden Elektrolyten machen sich ebenfalls elektromotorische Kräfte geltend. Diese Erscheinung erklärt Nernst dadurch, dass er annimmt, dass bei der verschiedenen Geschwindigkeit, mit der sich die Ionen, die Träger elektrischer Ladungen, bewegen, an zwei indifferenten Elektroden bald eine Anhäufung positiver und negativer Elektricität stattfinden muss. Derartige Flüssigkeitsketten geben aber ebenfalls nur sehr geringe elektromotorische Kräfte. Es bleiben also für den Sitz der eigentlichen elektromotorischen Kraft der Kette nur noch die Berührungsstellen zwischen Elektrode und Elektrolyt übrig. Diese Auffassung mag für den ersten Augenblick etwas Befremdliches haben, durch die Einführung des Begriffes der elektrolytischen Lösungstension ist es aber Nernst gelungen, diesen Vorgang zwischen Elektrode und Elektrolyt in einfacher Weise anschaulich zu machen. Genau so wie ein Körper in gasförmigem Zustande das Bestreben zeigt, den ihm gebotenen Raum völlig auszufüllen, also einen gewissen Dampfdruck auszuüben, so haben auch Salze, in ein Lösungsmittel gebracht, das Bestreben, in Lösung zu gehen, und zwar ebenfalls mit einem gewissen Drucke, dem »Lösungsdruck«. Nachdem eine gewisse Anzahl der Molekeln des gelösten Körpers sich in dem Lösungsmittel verteilt hat, wird der weiteren Aufnahme der Substanz durch die gelösten Teilchen ein Widerstand entgegengesetzt, der sich ebenfalls als Druck äussert und mit dem Namen osmotischer Druck belegt wird. Dieselbe Vorstellung, die man sich von Salzen beim Lösen, also beim Übergang in Ionen macht, kann man auch auf Stoffe wie Metalle, gasförmige Elemente übertragen und auf deren Übergang aus dem neutralen in den Ionenzustand. Die Metalle und der Wasserstoff liefern nur positive Ionen, die Halogene, Chlor, Brom, Jod nur negative. Ein Metall oder Gas mit Wasser oder einer Salzlösung in Berührung, wird, wie das Salz beim Lösen, Ionen mit einem gewissen Drucke in die Lösung zu senden suchen. Sind dort schon Ionen desselben Körpers vorhanden, so wird das Eindringen um so mehr erschwert, je mehr Ionen bereits vorhanden sind, d. h. je grösser der osmotische Gegendruck der Lösung ist. Schliesslich

tritt ein Zustand ein, bei dem der Lösungsdruck den gleichen Wert wie der osmotische hat. Beim Überwiegen des letzteren treten Ionen aus der Lösung heraus. Taucht ein Metall in eine Lösung, so treten Ionen mit positiven Ladungen in die Lösung, die Lösung erscheint positiv geladen. Da nun ein dem Betrage der entstandenen positiven Elektricität gleicher Anteil negative entstehen muss, so wird das Metall bei diesem Vorgange negativ elektrisch geladen. An der Berührungsstelle zwischen Elektrode und Elektrolyt bildet sich eine Potentialdifferenz aus. Diese ist um so grösser, je weniger der osmotische Gegendruck dem Lösungsdruck entgegenwirkt, z. B. zwischen Metall und Wasser oder einer Lösung, die kein Ion des Metalles enthält. In diesem Falle bestimmt der Lösungsdruck allein die Grösse der Potentialdifferenz. Taucht das Metall in die Lösung eines seiner Salze, so sind bereits Ionen in der Lösung vorhanden, die Potentialdifferenz wird kleiner ausfallen. Ist der Lösungsdruck des Metalles kleiner als der osmotische Gegendruck der Ionen in Lösung, so treten Ionen aus der Lösung an das Metall, die Lösung wird negativ, das Metall positiv geladen. Es sind also drei Fälle möglich: der Lösungsdruck des Metalles ist grösser, gleich gross oder kleiner als der osmotische Druck der Ionen desselben Metalles in einer Metallsalz-Lösung. Alle Fälle findet man verwirklicht. Die Metalle der Alkalien, alkalischen Erden, Magnesium, Aluminium, Zink, Kadmium, Kobalt, Nickel und Eisen zeigen sich in der Lösung ihrer Salze immer negativ elektrisch geladen, ihr Lösungsdruck hat also einen so hohen Wert, dass wegen der begrenzten Löslichkeit der Salze der osmotische Druck der Ionen in Lösung niemals so hoch gesteigert werden kann, dass er dem Lösungsdruck das Gleichgewicht halten könnte. Das umgekehrte Verhältnis findet sich bei den edleren Metallen: Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin. Bei diesen wird sich nur ausnahmsweise einmal erreichen lassen, dass die Lösungstension der Metalle den Gegendruck der Ionen in Lösung übersteigt. Für die negativen Ionen: Chlor, Brom u. s. w. gelten dieselben Betrachtungen. Je nach der Grösse des positiven oder negativen Lösungsdruckes lassen sich die Metalle in eine Reihe einordnen, die man mit dem Namen Spannungsreihe bezeichnet. Da aber die wirklichen Potentialdifferenzen von der Beschaffenheit der das Metall umgebenden Lösung abhängen, so kann die Folge der Metalle in dieser Reihe je nach der Art der Lösung noch Schwankungen unterliegen. Das zeigen z. B. die älteren Spannungsreihen von Poggendorf. Eine absolute Spannungsreihe lässt sich nur auf-

stellen, wenn die Salzlösungen gleiche Dissociation, d. h. gleichen Gehalt an freien Ionen aufweisen.

Dass der Lösungsdruck einer Metallelektrode nur von dem dieselbe umgebenden Elektrolyten abhängt, zeigen sehr deutlich die sogen. Konzentrationsketten. Hier tauchen zwei Elektroden desselben Metalles in zwei durch ihre Konzentration verschiedene Lösungen desselben Salzes. Die Kette besteht also z. B. aus Zink in konzentrierter Zinksulfat-Lösung gegen Zink in verdünnter Zinksulfat-Lösung. Der Strom fliesst im Elektrolyten von der verdünnteren Lösung nach der konzentrierteren. Die Elektrode in der verdünnten Lösung löst sich auf, weil der Gegendruck der Ionen nicht gross genug ist, aus der konzentrierteren dagegen scheidet sich Metall ab. Der Vorgang dauert so lange, bis sich die Konzentrationen ausgeglichen haben. Nernst hat die elektromotorische Kraft einer solchen Kette von Silber in $^1/_{100}$ normaler Silbernitrat-Lösung gegen Silber in $^1/_{10}$ normaler gemessen und zu 0,055 Volt bei 18 Grad gefunden.

Betrachtet man ein Daniell-Element, so hat man eine Zusammenstellung vor sich, bestehend aus Zink in Zinksulfat und Kupfer in Kupfersulfat. Die Anordnung wird nicht wesentlich geändert, wenn man statt der beiden Sulfate die Chloride oder Nitrate der betreffenden Salze verwendet. Schliesst man den äusseren Stromkreis, so schickt das Metall mit der grösseren Lösungstension, hier Zink, seine Ionen in Lösung, es löst sich auf, dagegen gehen die Kationen der zweiten Lösung heraus infolge der negativen Lösungstension des Kupfers, es findet also an der Elektrode eine elektrolytische Kupferabscheidung statt. Der Strom fliesst also im Element vom Zink zum Kupfer, ersteres ist Anode, letzteres Kathode; ausserhalb geht der Strom natürlich in umgekehrter Richtung. Ein solches galvanisches Element ist, wie Ostwald sich ausdrückt, eine Maschine, die mit osmotischem Druck betrieben wird. Die elektromotorische Kraft eines Daniells beträgt bei äquimolekularen Lösungen bei 18 Grad 1,114 Volt. Bei Konzentrationsschwankungen der Lösungen ändert sich die elektromotorische Kraft um einige Hundertstel Volt. Kombinationen, wie die Daniellsche Kette, lassen sich aus den verschiedensten Elementen zusammenstellen; sie sind um so wirksamer, d. h. zeigen um so höhere elektromotorische Kraft, je weiter die beiden verwendeten Metalle in der Spannungsreihe auseinander liegen. Zink-Kupfer geben in ihren Salzlösungen ca. 1 Volt, Zink-Gold würde 1,9 Volt, Zink-Blei dagegen nur 0,4 Volt geben. Der Vorgang im Daniell-Element ist nicht als ein rein physikalischer zu be-

trachten, sondern ist in der Hauptsache ein chemischer, denn Zink löst sich auf, verwandelt sich in Zinksulfat, aus dem Kupfersulfat scheidet sich Kupfer ab, die gelöste Zink- und die abgeschiedene Kupfermenge sind einander äquivalent. Der Vorgang verläuft nach folgendem Schema:

$$Zn + Zn SO_4 = Zn SO_4 + Zn,$$
$$Zn + Cu SO_4 = Zn SO_4 + Cu.$$

An der Anode wird Zink durch die SO_4-Ionen oxydiert, wirkt also als Reduktionsmittel; an der Kathode, an welcher Metall abgeschieden wird, findet demnach ein Reduktionsvorgang statt, SO_4-Ionen werden frei. Ostwald hat darauf aufmerksam gemacht, dass immer zwischen einem elektrolytischen Oxydations- und Reduktionsmittel elektromotorische Kräfte wirksam werden, wenn dieselben, räumlich getrennt, durch indifferente Elektroden, also Platin oder Kohle, zu einer Art Element zusammengestellt werden. Der dabei sich abspielende chemische Prozess besteht in Änderung der Ladungen der verschiedenen Ionen. Als Oxydationsvorgang ist also der Prozess zu bezeichnen, bei dem negative Ladungen aufgenommen werden oder positive verschwinden; bei dem Reduktionsvorgang bildet sich positive und verschwindet negative Elektricität. Die Metalle spielen immer die Rolle von Reduktionsmitteln, da sie nur positive Ionen in Lösung schicken; dagegen müssen diejenigen Elemente, welche nur negative Ionen bilden, als Oxydationsmittel gelten. Stellt man aus solchen Oxydations- und Reduktionsmitteln unter Zuhilfenahme indifferenter Elektroden Ketten zusammen, so entstehen die Oxydations- und Reduktionsketten, die oft sehr bedeutende elektromotorische Kräfte geben (bis ca. 2 Volt). Reduktionsmittel sind Ferrosulfat, Zinnchlorür, Kupferchlorür, Wasserstoff u. s. w., die das Bestreben zeigen, durch Aufnahme von weiteren positiven Ladungen in die höherwertige stabilere Form überzugehen, also die Stanno- in Stanniverbindungen, die Ferro- in Ferriverbindungen. Stoffe, wie die Halogene, Sauerstoff u. s. w., die nur negative Ionen bilden, stellen Oxydationsmittel vor und nehmen weitere negative Ladungen auf, wenn sie elektromotorisch wirksam werden. Der Strom geht in einem solchen Element von der Elektrode des Reduktionsmittels zu der des Oxydationsmittels, im äusseren Schliessungsdraht umgekehrt. Bei verschiedenen galvanischen Elementen werden zur Erzeugung grösserer elektromotorischer Wirkung häufig Oxydationsmittel in eben besprochener Weise benutzt, so im Chromsäure-Element, im Bunsen- und Grove-Element. In diesen Ketten schickt Zink,

wie im Daniell, positive Zinkionen in die Lösung, wird dabei selbst negativ. Während nun im Daniell die Kupferionen der Lösung an der Kupferelektrode ihre Ladung vollständig abgeben und sich als neutrale Körper ausscheiden, geben in der Chromsäurekette (Zink — Schwefelsäure — chromsaures Natrium — Kohle) die hochwertigen Chromionen nur einen Teil ihrer Ladung an die indifferente Kohlenelektrode ab und gehen in minderwertige über. Das mit sechs Ladungen versehene Chrom in der Chromsäure (CrO_3) giebt drei positive Ladungen an die Elektrode ab und geht in das dreiwertige Chrom, in Chromsulfat [$Cr_2(SO_4)_3$] über, letzteres macht sich durch die schwarzbraune Färbung des Elektrolyten kenntlich. Der chemische Vorgang besteht also darin, dass Zink aus der Schwefelsäure Wasserstoff verdrängt, welcher nach der Kathode wandert und dort durch das Chromoxyd oxydiert oder verbrannt wird.

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2SO_4 + 3\,H_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O.$$

Dieselben Betrachtungen lassen sich mit der im Bunsen- und Grove-Element als Oxydationsmittel gebrauchten Salpetersäure anstellen. Diese wird ebenfalls zu niedrigeren Oxydationsstufen, Stickoxyd und Stickoxydul reduziert; giebt dabei positive Ladungen an die Kohlenelektrode ab und geht schliesslich in salpetersaures Ammon über. Die elektromotorische Kraft solcher Zusammenstellungen ist sehr bedeutend, da einesteils der Lösungsdruck des Zinkes ziemlich erheblich ist und anderseits diese Oxydationsmittel ein grosses Bestreben zeigen, in minderwertige sich umzuwandeln; die beiden Einflüsse addieren sich hier. Bei längerer Stromabgabe eines solchen Elementes gehen viele Zinkionen in Lösung, der osmotische Gegendruck wächst an, anderseits nimmt die Anzahl der hochwertigen Chromionen ab, die der minderwertigen zu, die elektromotorische Kraft muss also bald nachlassen, wie das thatsächlich als Übelstand bei diesen Elementen empfunden wird.

In derselben Weise, wie hier unangreifbare Elektroden, umgeben von Oxydationsmitteln, zur Verwendung kommen, können auch Elektroden gebraucht werden, welche feste Oxydationsmittel tragen, sei es, dass die Substanz der Elektrode damit imprägniert ist, oder dass die Elektrode selbst aus solchen besteht. Beispiele hierfür sind die Superoxyde. Technisch kommen nur diejenigen von Blei und Mangan in Betracht, das Mangansuperoxyd im Leclanché-Element, das Bleisuperoxyd im Akkumulator. Das Leclanché-Element besteht aus Zink, konzentrierter Ammoniumchlorid-Lösung und mit Mangansuperoxyd (Braunstein) imprägnierter Kohle. Das Mangan-

superoxyd wird in derselben Weise, wie bei den anderen Oxydationsmitteln besprochen, zu niederen Oxydationsstufen reduziert. Der chemische Vorgang verläuft in der Weise, dass Zink in Lösung geht, aus dem Elektrolyt Wasserstoff freimacht, der an der Kathode angekommen, von dem Mangansuperoxyd der Kohle oxydiert wird:

$$H_2 + 2\,Mn\,O_2 = H_2\,O + Mn_2\,O_3.$$

Da nun die Braunstein-Kohle-Elektroden nur meist $1^1/_2$ Proz. Mangansuperoxyd enthalten und bei dem Gebrauch des Elementes nur das an der Oberfläche befindliche wirksam sein kann, so ist klar, dass die Oxydation des Wasserstoffs bald nachlassen muss, der Strom sinkt. Die Kohle ist nun ganz besonders befähigt, Gase fortzuleiten, unverbrannter Wasserstoff wird also auch in die Luft geleitet, erst durch Überanstrengung, d. h. durch Anhäufung von Wasserstoff sinkt die elektromotorische Kraft. Finden die Gase nach kurzer Zeit der Ruhe ihren Ausweg, so »erholt« sich das Element wieder.

Zu derselben Klasse der Elemente mit Oxydations-Elektroden gehört auch das Cupron-Element, bei welchem Kupferoxyd das Oxydationsmittel bildet, das zu Oxydul oder Metall reduziert wird.

Weit kräftiger als eine Kohle-Braunstein-Elektrode oxydiert eine Elektrode mit Bleisuperoxyd. Erstens giebt nämlich Bleisuperoxyd seinen Sauerstoff leichter ab als Mangansuperoxyd, dann aber ist die Masse des ersteren weit poröser und bietet dem ankommenden Wasserstoff eine grössere Oberfläche, so dass eine Polarisation, das ist Wasserstoffansammlung und Abscheidung selbst bei Abgabe von Strömen von 4 bis 5 Ampère noch nicht eintritt, während beim Leclanché ein Strom von unter 0,1 Ampère diese schon hervorbringt.

Der Vorgang in den Gas-Elementen findet in Anlehnung an eben erwähnte Umwandlungen eine ebenso einfache Deutung. Während bei den letztgenannten Elementen nur die Kathode indifferent und von einem Oxydationsmittel umgeben war, ist dies bei den Gas-Elementen auch mit der Anode der Fall, die mit einem Reduktionsmittel bedeckt ist. Die Kathode ist mit gasförmigen Körpern, wie Sauerstoff, Chlor u. s. w. beladen, die Anode mit Wasserstoff. Die indifferenten Elektroden bestehen am besten aus platiniertem Platinblech, in dessen Substanz die Gase adsorbiert sind. Die erzeugte elektromotorische Kraft variiert hier nicht nur mit dem osmotischen Gegendruck, sondern auch mit dem Drucke, unter dem die Gase an der Elektrode stehen. Hier ist also auch der Lösungsdruck variabel.

Man teilt die Voltaschen Ketten in zwei grosse Gruppen: umkehrbare und nicht umkehrbare. Zu den umkehrbaren Ketten

gehören die nach Art des Daniell-Elementes. Bei mässigem Stromdurchgang tritt Zink in Lösung, Kupfer scheidet sich an der Kupferelektrode aus; mit Ausnahme der Konzentrationsänderung in der Lösung bleiben die Zustände an den Elektroden dieselben, eine Polarisation findet nicht statt, die elektromotorische Kraft bleibt konstant. Würde man nun von aussen einen Strom in umgekehrter Richtung durch das Element leiten, so würde Kupfer in Lösung gehen und Zink sich aus dem Zinksulfat an der Elektrode abscheiden, die ursprünglichen Verhältnisse würden sich wieder herstellen. Die Ketten vom Daniell-Typus sind also konstant und umkehrbar. Besonders brauchbare und praktisch umkehrbare Elemente sind die Akkumulatoren, sowohl der Blei-Akkumulator als auch der Kupfer-Zink-Akkumulator, obwohl letzterer wegen technischer Schwierigkeiten noch keinen Eingang in die Praxis gefunden hat. Nimmt man dieselben Elektroden wie im Daniell, als Elektrolyt aber eine Säure, so geht zwar wieder Zink in Lösung, am Kupfer scheidet sich aber Wasserstoff ab, der in die Luft entweicht, ein rückwärts gerichteter Strom kann daher niemals die vorher vorhandenen Zustände wieder herstellen. Diese Kette ist also nicht umkehrbar. Die Abscheidung von Gasen erzeugt einen Polarisationsstrom, der dem ursprünglichen entgegenwirkt und denselben schwächt, das Element ist also auch nicht als konstant anzusehen. Nun lässt sich die Abscheidung des Wasserstoffes durch Zusatz von Oxydationsmitteln (Salpetersäure, Chromsäure u. s. w.) zur Kathode verhindern; diese oxydieren den Wasserstoff zu Wasser, die Polarisation verschwindet durch solche »Depolarisationsmittel«, das Element wird relativ konstant, aber nicht umkehrbar.

---

6. Kapitel.

Die Theorie der Akkumulatoren.

Man bezeichnet häufig die Akkumulatoren als Sekundär-Elemente, eine Bezeichnung, der jede wissenschaftliche Begründung fehlt. Der Name Sekundär-Element will in diesem Falle nur sagen, dass eine solche Zusammenstellung, wenn sie nach einiger Zeit der Stromabgabe geschwächt oder, wie man sagt, entladen ist, durch Zuführung neuer Elektricitätsmengen wieder in den Zustand zurückgeführt werden kann, den sie vor der Stromentnahme aufwies. Nach

der im vorigen Kapitel gegebenen Definition müsste man also unter einem Sekundär-Element einfach eine umkehrbare Kette verstehen. Man macht aber dabei die Einschränkung, dass die Rückbildung der Substanz leicht und glatt vor sich geht, was z. B. beim Daniell mit seinem Diaphragma praktisch auf Schwierigkeiten stösst. Demnach ist auch die Anzahl der eigentlichen Sekundär-Elemente, Akkumulatoren oder Sammler, nur eine sehr geringe. Bei dem Blei-Akkumulator, der für praktischen Gebrauch bis jetzt einzigen angewandten Form, besteht in geladenem Zustande die eine Elektrode aus metallischem Schwammblei, die andere ist mit Bleisuperoxyd bedeckt. Als Elektrolyt dient eine ca. 20proz. Schwefelsäure. Der geladene Akkumulator entspricht also einem Elemente mit einer Metallelektrode und einer Oxydations- oder Depolarisations-Elektrode. Bei der Stromabgabe treten Metallionen in Lösung, eine äquivalente Menge Wasserstoff wandert nach der Kathode, wo derselbe jedoch nicht zur Abscheidung gelangt, sondern von dem Bleisuperoxyd zu Wasser oxydiert wird. Hierbei gehen die vierwertigen Blei-Ionen des Superoxydes unter Abgabe zweier positiver Ladungen an die Elektrode in niedere Oxydationsstufen über, die mit der vorhandenen Schwefelsäure schwefelsaures Blei bilden. Auch an der Anode bilden die Blei-Ionen mit der Säure Bleisulfat. Ist alles Bleisuperoxyd der Kathode aufgebraucht, so muss die elektromotorische Kraft des Elementes sinken. Beim Laden erfolgt nun der Prozess umgekehrt, das Bleisulfat verwandelt sich langsam an der einen Elektrode in Schwammblei, an der andern in Bleisuperoxyd. Sind keine zweiwertigen Blei-Ionen mehr vorhanden, sei es zur Reduktion, sei es zur Oxydation in andere Produkte, so tritt an der Bleischwammelektrode eine Ausscheidung von Wasserstoff ein, an der anderen erscheinen die Hydroxylionen, wobei Sauerstoff zur Ausscheidung gelangt. Es tritt also eine Gasentwickelung auf, der Akkumulator »kocht«. Ist der Akkumulator eine Zeitlang in dieser Weise »überladen«, so zeigt er infolge der angehäuften Gasmengen anfangs eine höhere elektromotorische Kraft als nach kurzem Gebrauche. Nach einiger Zeit verschwindet diese »Über«spannung, und der Akkumulator zeigt die normale Spannung.

Zur Erklärung der Vorgänge im Akkumulator sind nun eine Reihe von Theorien aufgestellt worden. Schon Faure stellte eine solche auf, die aber nicht alle Erscheinungen zu erklären vermochte; die nachfolgende Sulfat-Theorie reichte mit ihren Erklärungen nicht viel weiter. Darrieus beschäftigte sich ebenfalls mit dem Studium

der Vorgänge im Akkumulator[1]) und fand, dass die Bleisuperoxydplatte eine Flüssigkeit oder einen Körper einschloss, der mit Wasser Sauerstoff abspaltet. Von den in Betracht kommenden Körpern, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure wurde die letztere als Ursache dieser Erscheinung ermittelt. Die geladene Schwammbleiplatte hielt etwas Wasserstoff eingeschlossen. Nach Darrieus entsteht also beim Laden an der Superoxydelektrode Überschwefelsäure, durch welche die Oxyde des Bleies und vorhandenes Bleisulfat in Superoxyd übergeführt werden. Sind sämtliche vorhandene Mengen umgewandelt, so spaltet die Überschwefelsäure Sauerstoff ab, welcher entweicht und die beendete Ladung der Elektrode anzeigt. An der andern Elektrode wird Bleisulfat zu metallischem Blei(schwamm) reduziert, nachher wird Schwefelsäure zersetzt, Wasserstoff wird frei, von dem ein Teil eingeschlossen bleibt. Die beobachtete Überspannung wird auf diesen eingeschlossenen Wasserstoff und die Überschwefelsäure zurückgeführt. Das Schwammblei wird bei weiterer Entladung teilweise zu Bleisuboxyd oxydiert; mit der vorhandenen Schwefelsäure bilden sich gleichzeitig wieder Metall und Bleisulfat; das Superoxyd geht in niedere Oxyde über, die sich mit Schwefelsäure zum Teil in Bleisulfat umsetzen. Gegen diese Theorie wenden sich Elbs und Schönherr[2]), welche ausführen, dass Überschwefelsäure nur in annähernd neutraler Lösung Bleisuperoxyd zu bilden vermöge; im Akkumulator kann jedoch nur eine Lösung von freier Überschwefelsäure in viel Schwefelsäure vorhanden sein. In diesem Falle ist aber die Überschwefelsäure unwirksam, also für die Reaktionen, auf denen die Leistung des Akkumulators beruht, bedeutungslos.

Bei der Erklärung der Vorgänge im Akkumulator im Sinne der neueren Anschauungen, die in diesem Buche den Erklärungen der einzelnen Erscheinungen bei der Elektrolyse zu Grunde gelegt sind, haben sich zwei voneinander abweichende Ansichten herausgebildet. Le Blanc[3]) ist der Ansicht, dass im geladenen Akkumulator die positiven Platten, ähnlich wie in dem Chromsäure-Element, wie Elektroden, umhüllt von einem Oxydationsmittel, wirken; bei Stromabgabe geben die vierwertigen Blei-Ionen Elektricitätsmengen an die Elektrode ab und gehen in zweiwertige über. Der umgekehrte

1) Bull. de la Soc. int. des Electr. 1892. Schoop, Sekundär-Elemente. Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie, I. 473. II. 471.

3) Elektrochemie. Leiner, Leipzig.

Vorgang findet beim Laden statt. Elbs[1]) schliesst sich dieser Auffassung vollkommen an und zeigt, dass man den Vorgang der Bildung des Bleisuperoxyds im Akkumulator im Sinne folgender Gleichung darstellen kann:

$$PbSO_4 + (SO_4) = Pb(SO_4)_2,$$
$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4.$$

Elbs meint, dass es nichts Befremdliches habe, sich vierwertige Blei-Ionen als wirklich existierend vorzustellen. Liebenow und Löb glauben ohne die Annahme vierwertiger Blei-Ionen auskommen zu können, um den Vorgang der Bildung von Bleisuperoxyd zu erklären. Liebenow[2]) ist der Ansicht, dass sich in derselben Weise wie in alkalischen Bleilösungen wohl auch in saurem PbO_2 Anionen bilden, die beim Laden nach der Anode wandern, dort ihre Ladung abgeben und sich als neutrale Bleisuperoxyd-Molekeln abscheiden. Der Vorgang bei dem Laden besteht also in einer fortwährenden Neubildung von negativen Bleisuperoxyd-Ionen und positiven Blei-Ionen aus Bleisulfat und Wassermolekeln und Abscheidung dieser Ionen an der Elektrode. Löb[3]) nimmt zur Erklärung eine weitgehende gegenseitige Dissociation zwischen Wasser und Bleisalz an und schreibt der Hydrolyse einen höchst unwahrscheinlichen Anteil bei der Bildung der Bleisuperoxyd-Ionen zu. Durch diese Annahme werden nur neue Komplikationen eingeführt, ohne die Anschaulichkeit des Vorganges zu erleichtern oder der Wahrscheinlichkeit näher zu bringen.

Der Meinungsaustausch über die Vorgänge im Akkumulator ist noch im Gange.

B. Strommessung.

Bei elektrolytischen Prozessen ist es in den meisten Fällen von Wichtigkeit, die Stromdichte und öfter auch die Spannung in gewissen Grenzen zu halten (siehe 7. Kapitel, S. 26 bis 29). Ob nun der angewandte Strom die verlangte Stärke oder Spannung zeigt, lässt sich nur durch direkte Messung ermitteln. Die Art und Weise der

1) Zeitschr. f. Elektrochemie, III. 70.
2) Ebendaselbst. II. 420. 653.
3) Ebendaselbst. II. 495.

Messung der beiden Grössen weicht etwas voneinander ab, so dass die Messmethoden gesondert betrachtet werden müssen.

---

7. Kapitel.
Messung der Stromstärke.

Zur Messung des Stromes können die verschiedenen Wirkungen des Stromes herangezogen werden, praktisch benutzt man jedoch nur entweder die chemische Wirkung des Stromes und nennt diese Art Instrumente Voltameter (nicht zu verwechseln mit den Voltmetern, den Spannungsmessern!), oder die magnetische Wirkung des Stromes, die zur Konstruktion der verschiedenen Galvanometer und technischen Ampèremeter geführt hat.

Nach dem Faradayschen Gesetz (2. Kap. S. 12 bis 15) werden durch die gleiche Strommenge in der gleichen Zeit äquivalente Mengen von einfachen oder zusammengesetzten Ionen nach den Elektroden befördert. Dort werden die Ionen als neutrale Körper oder an Stelle derselben eine äquivalente Menge leichter abscheidbarer Stoffe abgelagert. Einfache Elektrolyte, deren Zersetzungsprodukte leicht der Bestimmung (Wägung oder Messung) zugänglich sind, können direkt zum Messen einer durchgegangenen Strommenge dienen. Zu diesem Zwecke benutzt man praktisch Silbernitrat-Lösung, Kupfersulfat-Lösung oder verdünnte Schwefelsäure und bezeichnet diese Strommesser mit dem Namen Voltameter, und zwar Silber-, Kupfer- oder Knallgas-Voltameter, je nach der Natur der Ausscheidungsprodukte.

Sollen diese Instrumente angeben, wieviel Strom durch eine gegebene Zelle geht, so ist die Reihenfolge der Apparate so zu wählen, dass hinter der Stromquelle zunächst der Regulierwiderstand und hinter diesem, ebenfalls in den Hauptstromkreis eingeschaltet, das Messinstrument und die elektrolytische Zelle folgen.

Das Silbervoltameter.

Da bei der Abscheidung von Silber aus Silbernitrat keine Komplikationen eintreten können, so sind die mit diesem Apparat erhaltenen Angaben äusserst genau. Man benutzt in der Regel als Kathode einen Platintiegel oder eine Platinschale, als Anode einen Silberstab. Letzteren umhüllt man zweckmässig mit einem Stückchen Leinwand, um das Herabfallen einzelner Silberteilchen zu verhindern. Als Elektrolyt dient eine konzentrierte neutrale Silbernitrat-Lösung.

Fig. 24 veranschaulicht eine solche einfache Einrichtung. Da Silber die Neigung hat, bei starken Strömen in einzelnen Krystallen sich auszuscheiden, so ist man genöthigt, zur Messung stärkerer Ströme entweder grössere Elektrodenflächen zu wählen, oder den Strom nur sehr kurze Zeit hindurchgehen zu lassen. Anstatt der nebenstehend abgebildeten Einrichtung lässt sich natürlich ebensogut die Elektrolyse von Silbernitrat in einem Becherglase mit einem Platinblech als Kathode, und einem Silberblech als Anode verwenden. Ein Strom, dessen Stärke 1 Ampère beträgt, scheidet in der Sekunde 0,00118 g, in der Minute 0,06708 g, und demnach in der Stunde 4,0248 g Silber ab. Nach Unterbrechung des Stromes giesst man die Silberlösung aus der Kathodenschale aus oder hebt das Kathodenblech aus der Lösung, wäscht mit destilliertem Wasser ab, nachher mit Alkohol, trocknet und wägt.

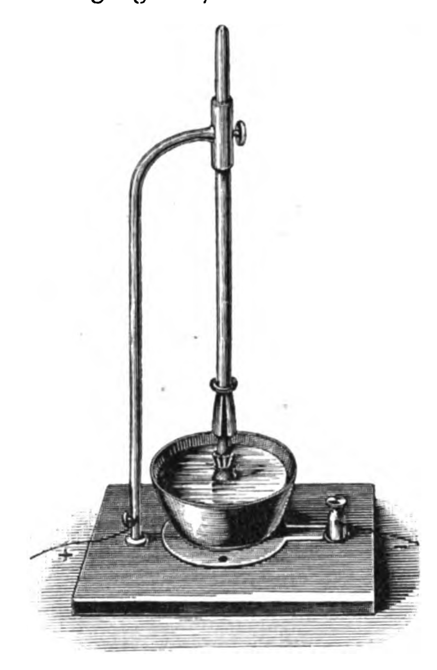


Fig. 24. Silbervoltameter.

Das Kupfervoltameter.

Die Art der Einrichtung ist dieselbe. Gewöhnlich verwendet man zwei Kupferbleche, die man in einem Becherglase in eine Kupfersulfat-Lösung taucht. Nach den Angaben von Oettel benutzt man zweckmässig anstatt konzentrierter Kupfersulfat-Lösung folgende Mischung als Elektrolyt: 15 g Kupfersulfat, 5 g konzentrierte Schwefelsäure, 5 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser. Diese Lösung giebt zwischen 0,06 und 1,5 Ampère völlig exakte, mit dem Silbervoltameter übereinstimmende Werte; die Spannung beträgt nur 0,1 bis 0,5 Volt, während sie bei konzentrierter Lösung auf das Doppelte steigt. 1 Ampère scheidet in der Minute 0,0197 g, in der Stunde 1,181 g Kupfer ab.

Das Knallgas-Voltameter.

Bei diesem Instrumente zersetzt der Strom verdünnte Schwefelsäure, die ausgeschiedenen Produkte sind Sauerstoff und Wasserstoff.

Das Instrument ist nun so eingerichtet, dass das Volum der beiden an Anode und Kathode ausgeschiedenen Gasmengen direkt abgelesen werden kann. Die Elektroden bestehen aus Platin, der Elektrolyt ist verdünnte Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,15 bis 1,20. Die Form des Knallgas-Voltameters kann sehr verschieden sein. Eine der zweckmässigsten ist wohl das Voltameter von Kohlrausch (Fig. 25.) Das Eudiometerrohr enthält ein Thermometer eingeschlossen zum Ablesen der Temperatur der Gase, ist graduiert und wird



Fig. 25. Knallgas-Voltameter von Kohlrausch.

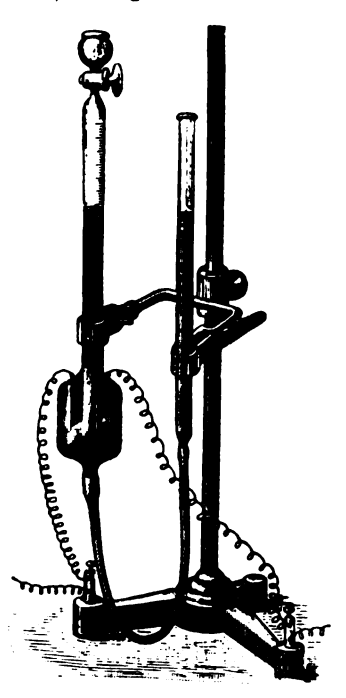


Fig. 26. Knallgas-Voltameter von Walter-Neumann.

durch einfaches Umdrehen des Apparates gefüllt. Eine für elektrolytische Zwecke öfter gebrauchte Form des Knallgas-Voltameters war der Walter-Neumannsche Apparat (Fig. 26). Ein Niveaurohr diente zum Füllen des Eudiometers und zur Regulierung, so dass das eingeschlossene Gasvolum genau unter Atmosphärendruck stand. 1 Ampère entwickelt in der Minute 10,44 ccm Knallgas (bei 0 Grad C. und 760 mm Druck). Da nun die Zersetzung des Elektrolyten nicht unter 1,7 Volt beginnt und bis über 2 Volt steigen kann, je nach der Konstruktion des Apparates, der Entfernung der Elektroden von-

einander und deren Beschaffenheit, so ist ein relativ starker Strom erforderlich, um das Knallgas-Voltameter überhaupt benutzen zu können.

Alle diese Voltameter eignen sich nur in wenigen Fällen zur dauernden Strommessung, auch wird durch ihre Anwendung der Gesamtwiderstand im Stromkreise bedeutend gesteigert; ihre Anwendung für elektrolytische Zwecke ist deshalb ziemlich selten geworden, und man benutzt vorteilhafter die elektromagnetischen Einrichtungen zur Strommessung, welche diese Übelstände vermeiden.

Die Galvanometer.

Unter Galvanometer versteht man Strommessapparate, deren Mechanismus darauf beruht, dass der durchgehende Strom einen freischwingenden Magneten in gewisser Weise beeinflusst. Das einfachste Galvanometer, das man sich auch bequem selbst herstellen kann, ist die Tangenten-Bussole (Fig. 27). Ein kreisförmig gebogener Kupferdraht, dessen Ebene vertikal steht, wird in den magnetischen Meridian gebracht. In der Mitte des Kreises schwebt horizontal frei drehbar eine Magnetnadel, die in ihrer Ruhe natürlich in der Ebene des magnetischen Meridians steht. Werden die isolierten Enden des Drahtkreises mit einer Stromquelle verbunden, so sucht der Strom die Nadel senkrecht zur Ringebene zu stellen. Dieser Kraft wirkt die des Erdmagnetismus entgegen, der die Nadel in der ursprünglichen Nord-Süd-Lage festzuhalten sucht. Die Nadel wird daher für jede Stromstärke um einen bestimmten Winkel abgelenkt, dessen Tangente der Stromstärke proportional ist. Die Grösse des Nadelausschlages hängt von den Dimensionen des Apparates ab, man aicht sich also am besten empirisch die Bussole, indem man auf dem Teilkreise die mit einem Voltameter ermittelten Stromstärken direkt verzeichnet. Da der Nadelausschlag zwischen

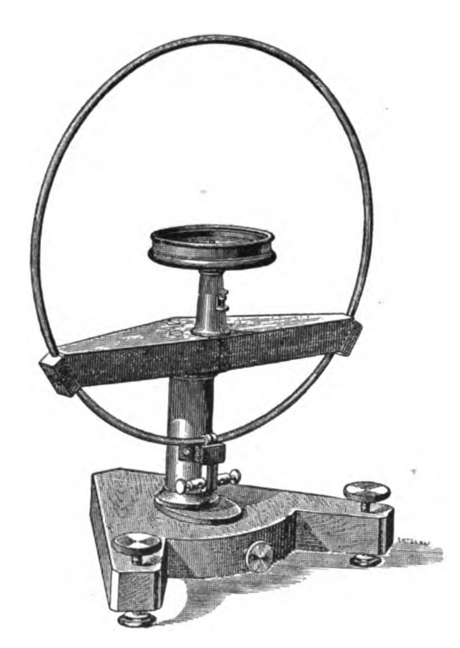


Fig. 27. Tangenten-Bussole.

60 und 90 Grad ungenau wird, muss man sich zur Messung starker Ströme dadurch helfen, dass man das Instrument in den Nebenschluss legt, d. h. demselben nur einen bestimmten Bruchteil des im Hauptstrom kreisenden Stromes zuführt. Teilt man nämlich einen Leiter und bietet dem Strome zwei oder mehrere Wege, so fliesst durch jeden Zweig ein Bruchteil des Stromes; diese Bruchteile verhalten sich umgekehrt wie die Widerstände der einzelnen Drähte. Macht man den Widerstand des einen Drahtes zehnmal so gross wie den des anderen, so fliesst nur ein Zehntel des Stromes durch diesen Draht. Man hat es also in der Hand, durch Einschaltung bekannter Widerstände einen beliebig kleinen Bruchteil des Stromes durch das Instrument zu leiten. Auf diese Weise lassen sich auch sehr empfindliche Instrumente mit vielen Drahtwindungen zum Messen von Stromstärken verwenden, so z. B. die vielfach vorhandenen Horizontal-Galvanometer (mit Glockenmagnet) (Fig. 28), die aber unter Zuhilfenahme eines Voltameters auch erst entsprechend geaicht werden müssen.

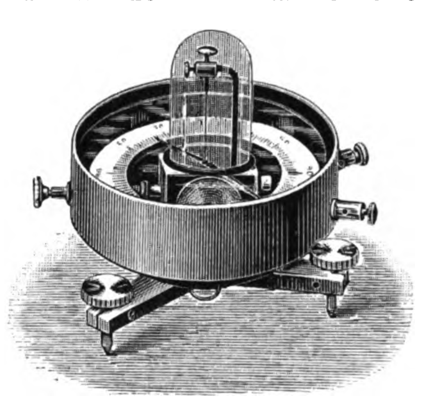


Fig. 28. Horizontal-Galvanometer.

Das Torsionsgalvanometer.

Ein sehr häufig bei elektrolytischen Versuchen angewendetes und thatsächlich sehr genaues und bequemes Messinstrument ist das Torsionsgalvanometer von Siemens & Halske (Fig. 29). Das Galvanometer besteht aus einem Glockenmagnet, der sich zwischen zwei Multiplikatoren mit zahlreichen Drahtwindungen befindet und an einer Spiralfeder aufgehangen ist. Wird nun der Magnet durch einen Strom aus seiner Lage gebracht, so kann durch Drehen der Spiralfeder diese Ablenkung kompensiert werden, und der Magnet kehrt in seine ursprüngliche Stellung zurück. Die Drehung der Feder, also auch der



Fig. 29.
Torsions-Galvanometer von Siemens & Halske.

Winkel, um den der mit der Feder verbundene Zeiger auf einer Kreisteilung gedreht worden ist, ist proportional der Ablenkung des Magneten und somit ein Mass für die Stärke des durchgegangenen Stromes. Nun ist in der Regel der Widerstand der Drahtwindungen des Apparates auf genau 1 Ohm abgeglichen, jeder Grad Ablenkung entspricht 0,001 Ampère. Da diese Empfindlichkeit für technische Zwecke meist zu gross ist, und da der Teilkreis in 180 Grad geteilt ist, man also höchstens 0,17 Ampère messen könnte, so benutzt man die von derselben Firma gelieferten Nebenschlusswiderstände aus Manganin von $^1/_9$, $^1/_{49}$ oder $^1/_{99}$ Ohm. Man schaltet diese vor das Galvanometer in den Zweigstrom, d. h. man lässt durch das Instrument nur $^1/_{10}$, $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ des ursprünglichen Stromes fliessen, jeder Grad der Ablenkung zeigt dann 0,01; 0,05 oder 0,1 Ampère an, der Messbereich geht bis 1,7; 8,5 oder 17 Ampère. Es lassen sich auf diese Weise auch noch stärkere Ströme durch das Galvanometer messen.

Technische Ampèremeter.

Für technische Zwecke hat man Strommesser gebaut, die mit hinlänglicher Genauigkeit die verschiedenen Stromstärken zu messen gestatten, die sogen. »Ampèremeter«. Ihre Konstruktion gründet sich auf die Thatsache, dass eine vom Strome durchflossene Drahtspirale, ein sogen. Solenoïd, ein stabförmiges Stück weiches Eisen in sich hineinzuziehen versucht, oder dass ein solches Solenoïd ein excentrisch gelegenes Eisenstück nach der Peripherie hinzieht. Diese Instrumente werden empirisch geaicht. Sie besitzen zwar eine genügend grosse Empfindlichkeit, haben aber die eine Unannehmlichkeit, dass gewöhnlich am Anfang der Teilung die Striche der Skala mehr zusammengedrängt sind, als bei der übrigen Teilung, so dass die Ablesung der Grade am Anfang etwas erschwert ist. Zu der ersteren Art der Ampèremeter gehört das Federgalvanometer von Kohlrausch (Fig. 30). Bei demselben wirkt ein aufrechtstehendes Solenoïd in der Weise, dass

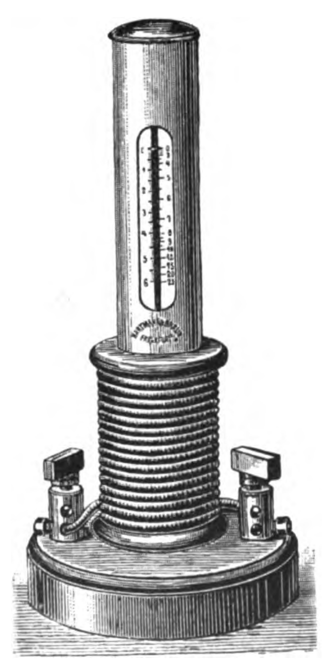


Fig. 30. Federgalvanometer von Kohlrausch.

es einen an einer Spiralfeder aufgehängten Eisenblechcylinder, der mit einem Zeiger versehen ist, in sich hineinzuziehen versucht. Die Spannung der Feder hält schliesslich der anziehenden Kraft des Solenoïds das Gleichgewicht. Die Federausdehnung, sichtbar gemacht durch den

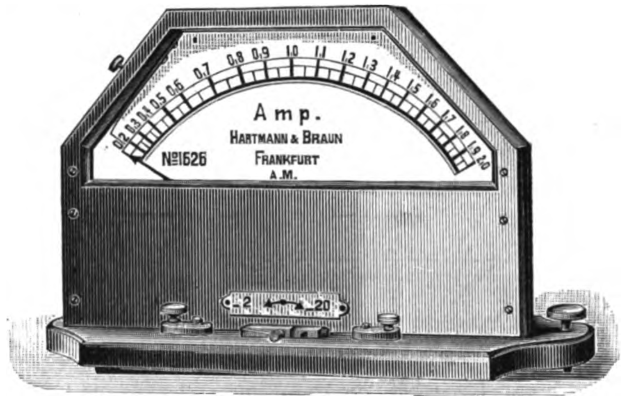


Fig. 31. Ampèremeter.

Zeiger auf der Skala, ist ein Mass für die Stärke des Stromes. Für elektrolytische Zwecke genügt ein solches Instrument mit einem Messbereich von 0,5 bis 5 Ampère. Zu derselben Art Ampèremeter

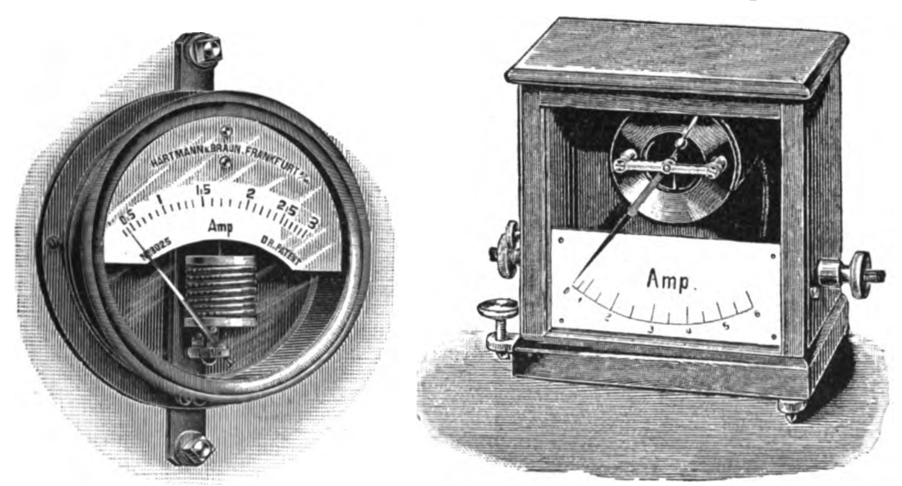


Fig. 32. Dosen-Ampèremeter. **Fig. 33. Ampèremeter.**

gehören eine Reihe anderer Formen, z. B. das Dosen-Ampèremeter (Fig. 32) von H a r t m a n n & B r a u n. Bei diesem Instrument wird die geradlinige Bewegung der Einziehung des Eisenkernes in das Solenoïd durch Hebelübertragung in eine drehende verwandelt. Diese Art Übertragung findet sich auch bei anderen Formen (Fig. 31).

Zu der anderen Art Ampèremeter sind verschiedene andere Formen zu zählen. Dieselben haben ein horizontal liegendes Solenoïd, in welchem sich ein um eine Achse drehbares Eisenstück befindet. Mit letzterem ist ein Zeiger verbunden, welcher auf einer Skala spielt. Das Eisenstück mit dem Anker befindet sich in der stromlosen Spule in der von der Schwere vorgeschriebenen Gleichgewichtslage (Fig. 33). Beim Stromdurchgang wird das Eisenstück gegen die Wand des Solenoïds gezogen. Je stärker der Strom, desto weiter wird das Eisenstück aus seiner Gleichgewichtslage gebracht, bis das Drehungsmoment des Stromes demjenigen der Schwere das Gleichgewicht hält.

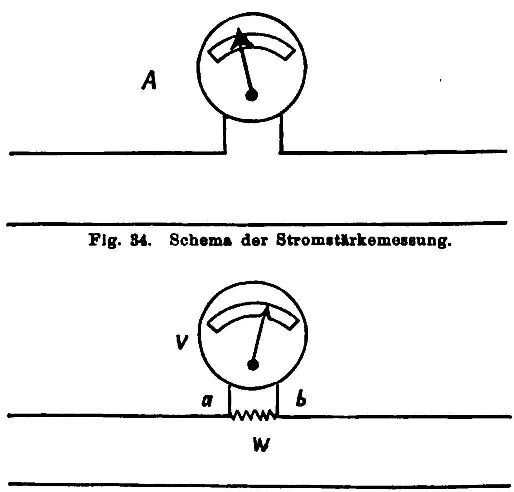


Fig. 34. Schema der Stromstärkemessung.

Fig. 35. Schema der Spannungsmessung.

Bei der Verwendung aller Messinstrumente für Stromstärken ist noch zu bemerken, dass dieselben stets in den Hauptstromkreis eingeschaltet werden, zum Unterschiede von den Spannungsmessern, die immer im Nebenschluss liegen. Schematisch lassen sich beide Arten der Messung wie folgt andeuten: Fig. 34 Stromstärkemessung, A = Ampèremeter. Fig. 35 Spannungsmessung, V = Voltmeter, W = Verbindungsstück, bestehend aus einem Widerstand von bekannter Grösse.

---

8. Kapitel.

Messung der Spannung.

Die Bestimmung elektromotorischer Kräfte und Spannungen durch Vergleich mit Normal-Elementen, ist für technische Zwecke zu umständlich. Man muss an beliebigem Platze eine Spannungsmessung schnell ausführen können. Zu diesem Zwecke hat man ähnliche Instrumente erfunden wie für die Stromstärkemessung. Es lassen sich sogar Galvanometer unter bestimmten Umständen direkt zu Voltmetern oder Spannungsmessern umändern. Teilt man einen Leiter in zwei oder mehrere einzelne Teile, so verhält sich die

Stromstärke in den einzelnen Teilen umgekehrt wie deren Widerstand. Zweigt man nun von dem Hauptstromkreise (Fig. 35) in den Punkten *a* und *b* einen Zweigstrom ab und legt ein Galvanometer, z. B. ein Torsions-Galvanometer, in die Zweigleitung, oder, wie man sagt, in den Nebenschluss, so fliesst durch das Galvanometer, dessen Widerstand bekannt sein muss, ein um so geringerer Bruchteil des Stromes von dem zwischen *a* und *b*, je grösser der Widerstand der Zweigleitung gewählt wird. Hat das Galvanometer in der Zweigleitung bezw. die vorgeschaltete Widerstandsrolle sehr grossen Widerstand, so kann man dasselbe direkt zu Spannungsmessungen verwenden. Nach dem Ohmschen Gesetz ist 1 Ampère $\times$ 1 Ohm = 1 Volt; was also im Galvanometer im Nebenschluss angezeigt wird, ist das Produkt aus Stromstärke $\times$ dem Widerstande des Instrumentes (inkl. Zweigleitung), also Volt. Der Nadelausschlag ist direkt ein Mass für die Spannung, die Skala kann direkt in Volt geaicht werden. So ist besonders das Siemenssche Torsions-Galvanometer für Spannungsmessungen geeignet, wenn man dasselbe in den Nebenschluss legt und passenden Widerstand vorschaltet. Der innere Widerstand der Instrumentes beträgt 1 Ohm, der zum Torsions-Galvanometer gehörige Stöpselkasten enthält Widerstände von 9, 99 und 999 Ohm. Die Zweigleitung kann also im Galvanometer 1, 10, 100 und 1000 Ohm Widerstand ergeben. Beträgt die Stromstärke bei einer Ablenkung von 1 Grad 0,001 Ampère, so muss die Spannung nach Ohms Formel 0,001 Ampère $\times$ 1 Ohm = 0,001 Volt betragen. Bei Vorschaltung einer Widerstandsrolle, z. B. von 99 Ohm, beträgt der Gesamtwiderstand 100 Ohm, ein Nadelausschlag von 1 Grad entspricht also $0{,}001 \times 100 = 0{,}1$ Volt. Ein Nadelausschlag an dem Galvanometer mit vorgeschaltetem Widerstand von 999 Ohm entspricht pro Grad 1 Volt. Man kann also mit Hilfe des beigegebenen Widerstandskastens am Torsions-Galvanometer Spannungen von 0,001 bis 17 Volt ablesen. Man verbindet den Zweigstrom mit der entsprechenden Klemme des Galvanometers unter Einschaltung des Widerstandskastens und beobachtet, von der geringsten Empfindlichkeit anfangend, d. h. mit grösstem eingeschalteten Widerstande, den Nadelausschlag. Dreht man die Torsionsschraube in der Richtung der Zahlenteilung, bis die Ablenkung des Magneten durch die Torsion der Feder genau kompensiert ist, der Zeiger also wieder auf Null steht, so zeigt der abgelesene Torsionswinkel direkt die Grösse der Spannung an.

In derselben Weise wie sich das Torsions-Galvanometer in ein Voltmeter umwandeln lässt, lassen sich auch die verschiedenen Arten

und Konstruktionen der technischen Ampèremeter durch Vermehrung des Widerstandes zu Voltmetern umbauen. Die technischen Volt-

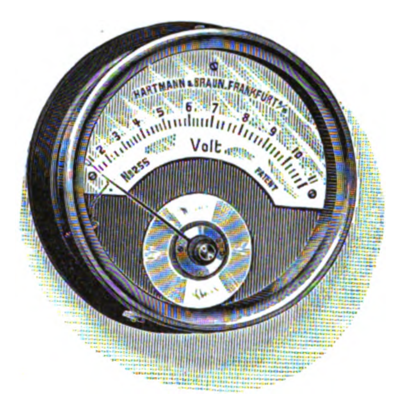


Fig. 36. Dosen-Voltmeter.

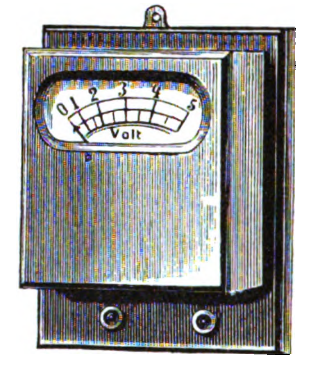


Fig. 37. Voltmeter.

meter sind den Ampèremetern äusserlich ziemlich ähnlich und unterscheiden sich von jenen nur durch die grosse Zahl der Drahtwindungen und den hohen Widerstand. Einige dieser Formen der Voltmeter geben die Fig. 36, 37 und 38 wieder, andere gleichen in der äusseren Form genau den Ampèremetern, wie sie durch Fig. 31, 32 und 33 wiedergegeben sind.

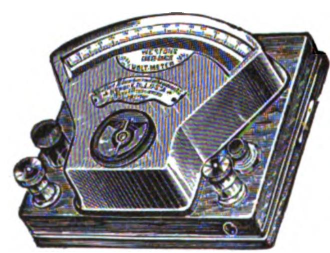


Fig. 38. Weston-Voltmeter.

Die Voltmeter sind stets in den Nebenschluss zu legen (siehe Schema Fig. 35).

C. Stromregulierung.

Nachdem bereits die gebräuchlichsten Stromquellen (II. Abschnitt, Kapitel 1 bis 5) besprochen sind, ebenso die üblichen Instrumente, um die zur Elektrolyse erforderlichen Grössen: Stromstärke und Spannung zu messen (Kapitel 7 u. 8), und nachdem auch der Einfluss von Spannung und Stromdichte bei einzelnen elektrolytischen Abscheidungen (I. Abschnitt, Kapitel 7) erörtert wurde, drängt sich die Frage auf: Wie kann man mit den einzelnen Stromquellen die erforderlichen Stromgrössen erzeugen, oder wie muss man verfahren, um in den elektrolytischen Zellen genau die verlangten Stromverhältnisse zu bekommen?

Die Antwort hierauf giebt das Ohmsche Gesetz. Die Grösse der Stromstärke hängt nämlich zunächst von dem Werte der elektromotorischen Kraft der Stromquelle ab; je grösser die elektromotorische Kraft, die in einem bestimmten Stromkreise herrscht, desto grösser ist unter sonst gleichen Umständen auch die Intensität (Stärke) des Stromes. Da nun aber alle Leiter, metallische wie flüssige, dem Durchgange der Elektricität einen gewissen Widerstand entgegensetzen, so muss sich die in der Zeiteinheit, z. B. in einer Sekunde, durch einen bestimmten Querschnitt fliessende Strommenge um so mehr verringern, je grösser der Widerstand des Leiters ist. Je grösser also der gesamte Widerstand eines Stromkreises ist, desto geringer ist die Intensität des Stromes. Man kann infolgedessen auch sagen: Die Stromintensität (Stromstärke) in einem Stromkreise ist gleich der elektromotorischen Kraft, dividiert durch die Summe aller Widerstände. Nimmt man die üblichen Einheiten für die Grössen des elektrischen Stromes (I. Abschnitt, Kapitel 2, S. 15), so folgt 1 Ampère = 1 Volt, dividiert durch 1 Ohm.

Das Ohm'sche Gesetz zeigt also, in welcher Weise in einer elektrolytischen Zelle, welche einen gewissen Widerstand dem Strome entgegensetzt und eine bestimmte Zersetzungsspannung verlangt, die gewünschte Stromstärke bezw. Dichte erzielt werden kann.

---

9. Kapitel.
Vermehrung der Stromstärke.

Die Vergrösserung der Stromstärke ist möglich durch Vermehrung der elektromotorischen Kraft oder, wenn angängig, durch Verminderung des Widerstandes im Stromkreise; die Verkleinerung durch Verminderung der elektromotorischen Kraft oder durch Einschaltung von Widerständen. Im ersteren Falle sind nun nicht immer beide Wege gangbar. Die Vergrösserung der elektromotorischen Kraft hat je nach Art der Stromquelle eine gewisse Begrenzung. Die Dynamomaschine erzeugt eine bestimmte elektromotorische Kraft, die durch die Art der Konstruktion nach oben ziemlich begrenzt ist. Bei Thermosäulen ist ebenfalls die Grösse der möglichen elektromotorischen Kraft, abgesehen von kleinen Variationen, durch grössere oder geringere Erhitzung, durch die Grösse des betreffenden Modells, d. h. durch die Anzahl der einzelnen Thermo-Elemente festgelegt. Bei galvanischen Batterien und Akkumulatoren ist deren elektro-

motorische Kraft ebenfalls bestimmt, und zwar durch die Natur der Elektroden und des Elektrolyten. Zur Erzeugung einer grösseren elektromotorischen Kraft, als wie bei letztgenannten Stromquellen das einzelne Element liefert, muss man mehrere solcher Einzel-Elemente zu Batterien zusammensetzen, wobei es jedoch nicht gleichgültig ist, in welcher Weise die Schaltung vorgenommen wird. Verbindet man mehrere Elemente, z. B. fünf Daniell-Elemente, und zwar so, dass immer der Kupferpol des einen mit dem Zinkpol des andern verbunden ist, so sagt man: Die Elemente sind hintereinander geschaltet oder in Säulenschaltung (Fig. 39). Es fliesst dann der

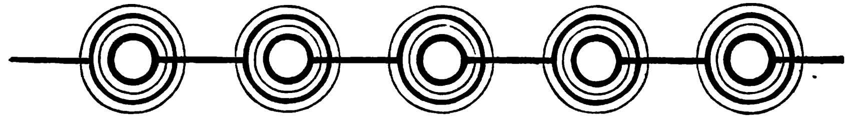


Fig. 39. Schema der Säulenschaltung.

Strom vom ersten zum zweiten u. s. w., die elektromotorische Kraft einer solchen Kette ist gleich der von fünf einzelnen Daniells. Jedes Element besitzt aber einen gewissen Widerstand, der sich in diesem Falle auch verfünffacht. Man gewinnt also durch Hintereinanderschalten gar nichts an Stromintensität, denn der Gesamtstrom ist ungefähr ebenso stark wie der eines einzelnen Daniells. Ist

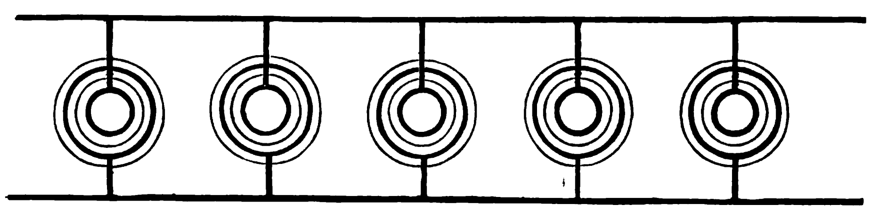


Fig. 40. Schema der Parallelschaltung.

dagegen der Widerstand im äusseren Stromkreise sehr gross, im Verhältnis zum inneren Widerstande der Elemente, so erzielt man durch Hintereinanderschaltung allerdings nahezu die fünffache Stromstärke des einzelnen Elementes. Um grosse Stromstärken bei grossen äusseren Widerständen zu erhalten, schaltet man also die Elemente hintereinander, bei kleinen äusseren Widerständen nebeneinander. Unter Nebeneinander-Schaltung versteht man die Verbindung der Elemente unter sich in der Weise, dass z. B. beim Daniell immer der Kupferpol mit demselben Pol des nächsten Elementes u. s. f. verbunden ist, ebenso die Zinkpole unter sich. Die sämtlichen Kupfercylinder oder Platten, in Fig. 40 von fünf Elementen, wirken

wie eine grosse Kupferplatte von der fünffachen Grösse, die in dem Elektrolyt einer ebenso grossen Zinkplatte gegenüber steht. Der Flüssigkeitsquerschnitt zwischen den Elektroden ist fünfmal so gross wie vorher, der innere Widerstand dementsprechend nur ein Fünftel eines einzigen Daniells. Die durch diese Zusammenstellung zu erzielende Stromstärke ist gleich der elektromotorischen Kraft eines Daniells, dividiert durch ein Fünftel des Widerstandes eines Daniells. Bei hohem äusseren Widerstande dagegen ist die Stromstärke nahezu dieselbe wie bei einem einzelnen Daniell, denn hier ist die elektromotorische Kraft eines Daniells durch den ganzen äusseren Widerstand zu dividieren. Aus diesen Verhältnissen ergiebt sich die oben angeführte Regel.

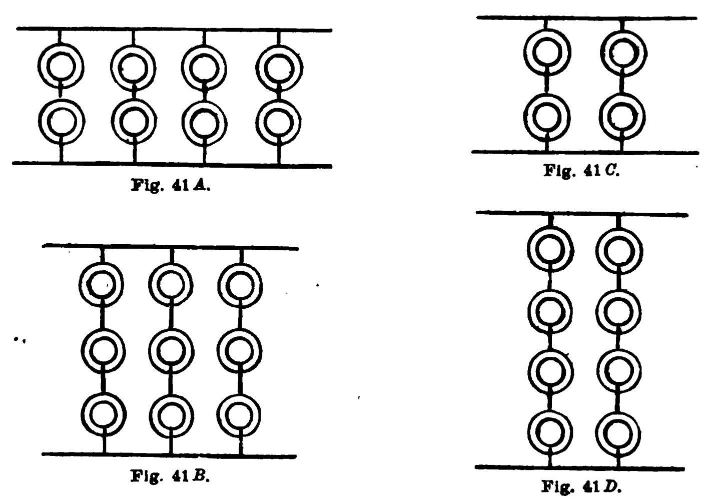


Fig. 41 *A*. Fig. 41 *C*. Fig. 41 *B*. Fig. 41 *D*.

Fig. 41 *A*—*D*. Schemata gemischter Schaltung.

Bei den verschiedenen analytischen Elektrolysen schwankt der Widerstand in der Zersetzungszelle zwischen 0,4 bis 2,5 Ohm, je nach der Art des Elektrolyten. Der Widerstand des Leitungsdrahtes kann verschwindend klein gemacht werden. Kommt der Fall vor, dass der Widerstand im äusseren Stromkreise annähernd der gleiche ist, wie der innere Widerstand der Elemente, so schaltet man die Elemente am zweckmässigsten gleichzeitig hinter- und nebeneinander, wodurch die Form der gemischten Schaltung entsteht. Die Figuren 41 *A* bis *D* geben davon einige Beispiele, die ohne weiteres verständlich sind.

In Fig. 41 *A* ist die Summe der elektromotorischen Kraft gleich 2 Daniell, der Widerstand dagegen nur $^2/_4 = ^1/_2$ eines Daniells; in

Fig. 41 *B*, *C* und *D* weisen die Zusammenstellungen eine elektromotorische Kraft auf von 3, 2, 4 Daniell, der Widerstand dagegen verhält sich wie der von $^3/_3 = 1$; $^2/_2 = 1$; $^4/_2 = 2$ Daniells.

Welche der einzelnen Schaltungen man in speziellen Fällen zu wählen hat, hängt von dem Widerstande des äusseren Stromkreises ab. Es gilt als Regel, dass man die Elemente am zweckmässigsten so zusammenstellt, dass der gesamte innere Widerstand der Batterie dem Gesamtwiderstande der Kette entspricht.

Akkumulatoren werden ganz ebenso behandelt wie die galvanischen Elemente, nur ist hier ein Nebeneinanderschalten meist unnötig, da man höchst selten Akkumulatoren benutzt, die nur je eine Bleischwamm- und eine Superoxydplatte enthalten. In der Regel sind in einer Zelle mehrere positive und negative Platten abwechselnd nebeneinander untergebracht; hierbei sind die negativen unter sich verbunden, ebenso die positiven, eine solche Zelle wirkt also an und für sich wie eine Batterie nebeneinander geschalteter Einzel-Elemente. Nur wenn mehrere Elektrolysen gleichzeitig auszuführen sind, kann es vorkommen, dass bei kleinen Akkumulator-Modellen ein Nebeneinanderschalten nötig wird. Für elektrolytische Zwecke reicht meist eine elektromotorische Kraft von 4 bis 6 Volt aus, bei Verwendung von Akkumulatoren als Stromquelle ist also ein Hintereinanderschalten von drei bis vier Zellen erforderlich. Steht zum Laden der Akkumulatoren nur eine Thermosäule zur Verfügung, so ist man gezwungen, kleinere Modelle von Akkumulatoren zu wählen. Bei solchen kann dann der Fall eintreten, dass bei der Elektrolyse eine gemischte Schaltung erforderlich wird. In diesem Falle richtet man sich am bequemsten eine besondere Schaltvorrichtung ein, welche z. B. für vier Akkumulatoren folgende Form haben kann (Fig. 42). Auf einem Brett sind Messingstücke beistehender Form aufgeschraubt; jedes dieser Stücke ist mit dem Leitungsdraht von einem Pol einer Akkumulatorzelle verbunden, die oberen Stücke mit dem positiven, die unteren mit dem negativen und zwar in der mit der Nummer bezeichneten Reihenfolge. Die runden Öffnungen zwischen den einzelnen Teilstücken dienen zur Aufnahme genau eingeschliffener Metallstöpsel, welche die Verbindung der einzelnen Metallstücke und mithin der Elektroden untereinander vermitteln. Die Stöpselung lässt sich in verschiedener Weise vornehmen, wodurch die Möglichkeit entsteht, die einzelnen Elemente leicht neben- oder hintereinander zu schalten. In Fig. 42 *A* sind alle Zellen nebeneinander geschaltet, die Spannung beträgt also nur 2 Volt;

in Fig. 42 *B* sind Zelle 1 und 2 nebeneinander geschaltet, ebenso 3 und 4, ausserdem aber beide Elementenpaare noch durch den Stöpsel in der Mittelreihe hintereinander. Die Spannung beträgt

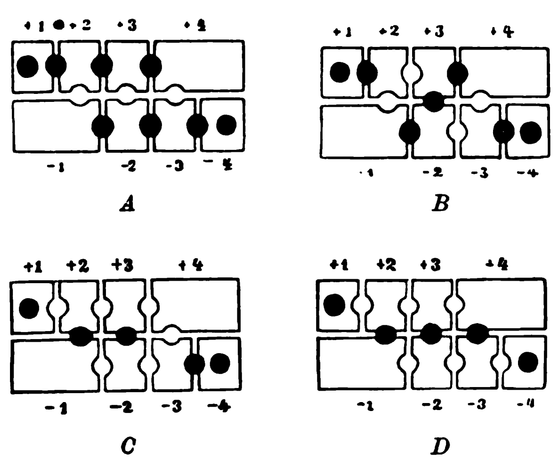


Fig. 42 *A*—*D*. Schema der Schaltung für Akkumulatoren.

4 Volt. Bei Fig. 42 *C* ist Zelle 1, 2 und 3 hintereinander, 3 und 4 nebeneinander geschaltet, so dass eine Spannung von 6 Volt erzielt wird. (Diese Schaltung ist für praktische Zwecke nicht zu empfehlen, da die Zellen ungleichmässig entladen werden, besser sind Schaltungen, bei denen die Entladung gleichmässig vor sich geht und ebenso die Ladung gleichmässig beendet werden kann.) In Fig. 42 *D* sind alle vier Elemente hintereinander geschaltet. Die Firma E. Leybolds Nachf., Köln, bringt kleine Akkumulatortypen zu je acht Ampèrestunden in den Handel, die so berechnet sind, dass sie mit einer Thermosäule geladen

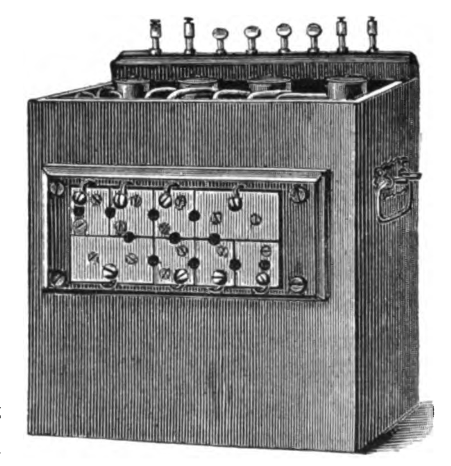


Fig. 43. Akkumulatorenbatterie mit Schaltbrett.

werden können. Je vier sind in einen Holzkasten montiert und mit einem solchen Schaltbrett versehen (Fig. 43). Beim Laden der Akkumulatorenzellen mit der Thermosäule sind dieselben natürlich nach Fig. 42 *A* nebeneinander zu schalten. Diese Schaltungsvorrichtung ist

auch für grosse Akkumulatoren-Modelle brauchbar, wenn man nicht die ganze Batterie, sondern nur einzelne Zellen verwenden will. Man bohrt dann einfach in die Metallplatten Löcher zur Aufnahme von Metallstöpseln, von denen der Strom abgenommen werden kann.

Bei der Gülcher'schen Thermosäule sind bei dem grössten Modell 66 Thermo-Elemente in Säulenschaltung, d. h. hintereinander verbunden. Eine verschiedenartige Schaltweise ist hier nicht angängig, für die meisten elektrolytischen Zwecke auch nicht nötig, da mit der Spannung von 4 Volt und einer Stromstärke von rund 2 Ampère (je nach dem Widerstande) fast alle Analysen ausgeführt werden können. Wohl lässt sich die elektromotorische Kraft der Säule verringern (und damit auch die Stromstärke), wenn man die Stromableitung nicht an den Endklemmen, sondern, wie bereits Abschnitt II, Kapitel 3 gezeigt wurde, von den Kühlplatten ausgehen lässt. Tritt der Fall ein, dass man mit den Stromverhältnissen der Thermosäule nicht ausreicht, so kann man Säule und Akkumulatoren zusammenschalten, parallel oder in sonst gewünschter Weise[1]).

Wie schon am Anfang des Kapitels angeführt, giebt es noch einen zweiten Weg, die Stromstärke in einem Stromkreise zu erhöhen, nämlich durch Verminderung des gesamten Widerstandes. Letzterer setzt sich zusammen aus dem inneren Widerstande der Stromquelle und dem Widerstand des äusseren Stromkreises (Drahtwiderstand, Polarisation und Flüssigkeitswiderstand in der Zersetzungszelle). Die Verringerung des inneren Widerstandes der Stromquellen ist nur bei galvanischen Elementen angängig. Es wird, wie schon erwähnt, dadurch erreicht, dass man eine grössere Menge solcher nebeneinander schaltet, also die Elektrodenoberfläche vergrössert. Bei den Akkumulatoren liegt, wenigstens bei grösseren Modellen, dieser Fall bereits vor, der innere Widerstand ist äusserst gering. Bei Dynamomaschinen und Thermosäulen lässt sich der innere Widerstand nicht in dieser Weise nach Belieben vermindern. Im äusseren Stromkreise lässt sich die Verringerung auf verschiedene Weise vornehmen. Was die Zuleitungsdrähte betrifft, so weiss man, dass der Widerstand derselben, abgesehen von dem specifischen Widerstande des Materials, der Länge der Drähte direkt proportional ist, umgekehrt proportional aber dem Querschnitt. Für Kupferdrähte rechnet man pro Quadratmillimeter Querschnitt 2 bis 3 Ampère, also werden Kupferdrähte von mindestens 1 qmm Querschnitt für elektrolytische

1) Elbs, Chem.-Ztg. 1893. 17. 66 u. 97.

Versuche völlig ausreichen, da Stromstärken von über 2 Ampère relativ selten vorkommen. Der Widerstand der Zersetzungszelle lässt sich, ähnlich wie bei den Elementen, durch Vergrösserung der Elektrodenfläche etwas herabdrücken; ein anderer Weg wäre, die Leitfähigkeit zu verbessern. Dieses Mittel muss bei elektrolytischen Versuchen meist ausser Betracht bleiben, da eine bestimmte Zusammensetzung des Elektrolyten zum Zwecke geeigneter Abscheidung festgehalten werden muss. Es ist überhaupt bei der analytischen Elektrolyse nicht immer vorteilhaft, den Strom in möglichst wirtschaftlicher Weise auszunutzen.

Kapitel 10.

Die Verminderung der Stromstärke.

Die Verminderung der Stromintensität lässt sich natürlich durch genau die entgegengesetzten Mittel erreichen, wie die Vermehrung derselben, also bei Stromquellen durch Verminderung der Spannung, was bei Elementen und Akkumulatoren nicht ausführbar ist, wozu aber auch nur in Ausnahmefällen (z. B. bei Trennung durch Spannung), Veranlassung vorhanden sein dürfte. Bei Thermosäulen kann man mit niederen Spannungen arbeiten, wenn man nur eine Anzahl der Einzel-Elemente zur Stromerzeugung benutzt. Auch bei Dynamomaschinen lässt sich die Spannung erniedrigen. Der Weg besteht darin, in den Nebenschlussregulator Widerstände einzuschalten, wodurch das Magnetfeld der Schenkel schwächer erregt wird, die Spannung also sinkt. Nun wird die Spannung an der Dynamomaschine für viele Fälle immer noch ungeeignet hoch sein, man drückt dann die Spannung im Stromkreise dadurch herunter, dass man entweder Widerstände in den Stromkreis einschaltet, und zwar in der Regel in der Form von Drähten mit grossem specifischen Widerstande, oder dass man nur einen Bruchteil des Hauptstromes abzweigt und zur Elektrolyse verwendet. Als Material für Widerstandsdrähte dient Neusilber, Rheotan, Nickelin, Manganin, Konstantan, wovon die Mangankupfer- und Nickelmangankupfer-Legierungen den Vorteil bieten, dass sich ihr Widerstand bei steigender Temperatur fast nicht ändert. Solche Drahtwiderstände sind im Gebrauch bei allen angewandten Stromquellen, sie sind äusserst bequem zu handhaben und gestatten, die Stromstärke in sehr engen Grenzen zu variieren. Um nun einen Strom einer beliebigen Stromquelle auf eine bestimmte Stärke herabzumindern, könnte man einen solchen

schlechtleitenden Draht ausspannen und durch einen Schleifkontakt an beliebiger Stelle den Strom abnehmen. Ein solcher Draht reicht

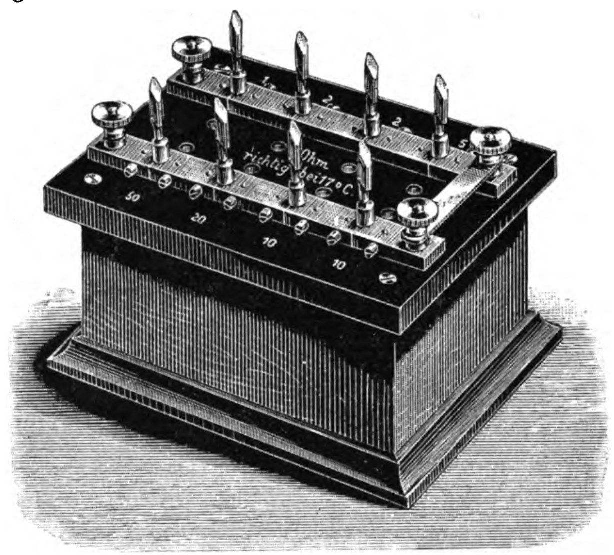


Fig. 44. Widerstandskasten mit Metallstöpseln.

in den meisten Fällen nicht aus. Siemens rollte daher solche Drähte zu Röllchen auf, verlötete dieselben mit Messingstücken und

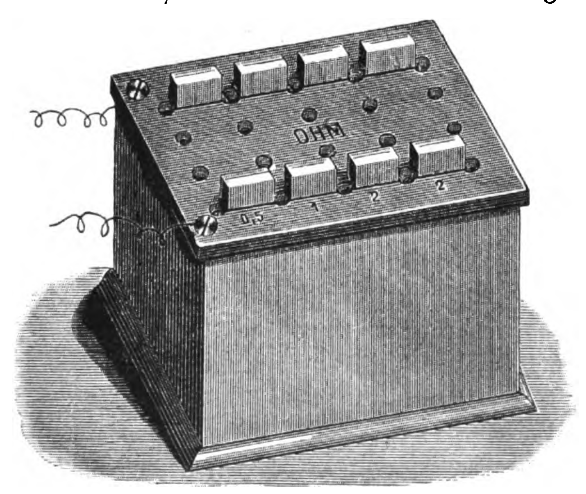


Fig. 45. Widerstandskasten mit Quecksilberkontakt.

brachte die Anordnung in einem Kästchen unter. Letzteres ist mit einer Stöpseleinrichtung versehen, um die Widerstandsrollen bequem

aus- und einschalten zu können. Fig. 44 zeigt einen solchen Stöpselrheostaten. Jede aufgeschraubte Messingplatte ist mit dem einen Ende eines im Innern befindlichen Widerstandes verbunden. Diese sind in Ohm gemessen und in aufsteigender Reihe wie ein Gewichtssatz angeordnet, so dass sich alle Widerstände von 1 bis 100 Ohm herstellen lassen. Sind alle Stöpsel eingesetzt, so geht der Strom nur durch die Messingklötze, nicht aber durch den Widerstand. Eine Abart dieser Form von Stöpselkästen sind diejenigen, welche Fig. 45 veranschaulicht. Die Enden der Widerstände stehen mit Quecksilbernäpfen in leitender Verbindung; anstatt der Stöpsel verbinden Klammern aus starkem Draht die einzelnen Quecksilbernäpfchen.

Man kann sich auch selbst einen ähnlichen variablen Widerstand herstellen, wenn man Drähte von Manganin, Nickelin u. s. w. in ver-

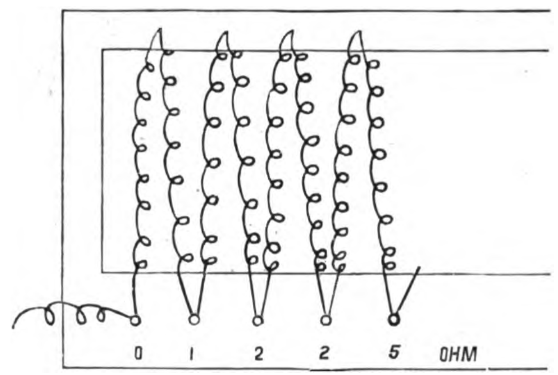


Fig. 46. Drahtwiderstand.

schiedener Stärke und verschiedenen Abmessungen zu Spiralen aufrollt und zickzackförmig auf ein Brett oder einen Rahmen spannt. Die Enden verlötet man mit einem starken Kupferdraht, den man in Quecksilbernäpfe einführt. Durch Klammern kann man die einzelnen Widerstände aus- oder einschalten (Fig. 46). Nun ist es für die meisten elektrolytischen Zwecke nicht einmal nötig, die Widerstände von genau bestimmtem Widerstande zu benutzen, man findet daher häufig Widerstandsvorrichtungen im Gebrauch, die nicht genau abgeglichen sind und bei denen der Kontakt nicht durch Stöpsel oder Quecksilber, sondern durch einen sogen. Schleifkontakt bewerkstelligt wird. Derartige Einrichtungen zeigen Fig. 47 und 48, ausser welchen noch eine Reihe anderer Formen existieren.

Die Drähte können roh nach den Widerstandsangaben der Fabrik abgemessen und verwandt werden, auch brauchen dieselben nicht in

bestimmter Grössenordnung angeordnet zu sein. Für stärkere Ströme empfiehlt es sich, anstatt der Drähte schwache Blechstreifen der verschiedenen Legierungen aufzuziehen.

Will man von der anderen Art, schwachen Strom zu erzeugen, Gebrauch machen, und nur einen Teil des Hauptstromes benutzen,

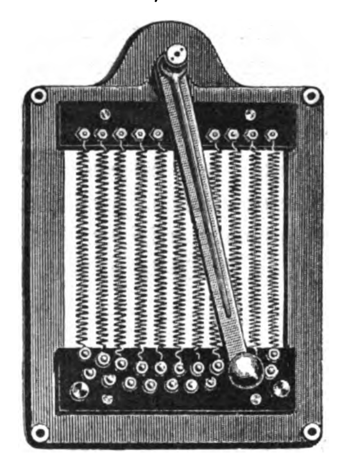


Fig. 47. Kurbel-Widerstand.

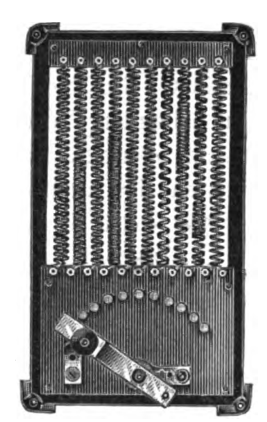


Fig. 48. Kurbel-Widerstand.

so bedient man sich folgender Einrichtung. Auf einem Brettchen ist ein Messingblechstreifen oder ein Streifen der genannten Legierungen zickzackförmig befestigt; die Ecken sind mit Stiften oder Klemmen verlötet, von denen der Strom abgenommen werden kann. Man schaltet dieses Instrument in den Hauptstromkreis und zweigt einen beliebigen kleinen Teil von dem durch den Metallstreifen gehenden Strome ab.

D. Anordnung der Versuche. Grössere Anlagen.

11. Kapitel.

Bei der Anstellung eines Versuches ist immer ein Innehalten einer bestimmten Reihenfolge von Widerstand, Messapparaten, Versuchszelle erforderlich. Diese Zusammenstellung soll schematisch hier angegeben werden. Bei einzelnen Versuchen versieht man die als Stromquelle dienende Batterie oder die Akkumulatoren oder die

Thermosäule mit zwei Stromleitungsdrähten; der mit dem negativen Pol verbundene Draht geht direkt zur Elektrolysenzelle *E*, der andere passiert erst den Regulierwiderstand *W*, hinter welchem das Messinstrument für die Stromstärke *A* (technisches Ampèremeter, Bussole, Galvanometer) eingeschaltet ist, und geht dann zur anderen Elektrode der Zelle *E*. Soll die Spannung an den Elektroden der Zelle noch gemessen werden, so wird an den Klemmen der letzteren ein Spannungsmesser (technisches Voltmeter oder Torsionsgalvanometer mit Vorschaltwiderstand) *S* (Fig. 49) angelegt. Ist man im Besitze eines Torsionsgalvanometers, so kann man mit demselben Instrument Stromstärke und Spannung messen (Fig. 50 und 51). Man schaltet dann in den Stromkreis zwischen Elektrolyse und Widerstand einen Nebenschlusswiderstand *N* für das Torsionsgalvanometer *T* ein. Zur Messung der

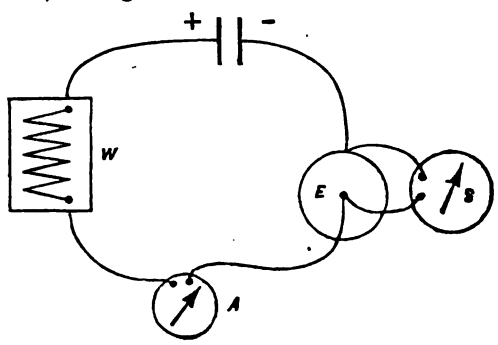
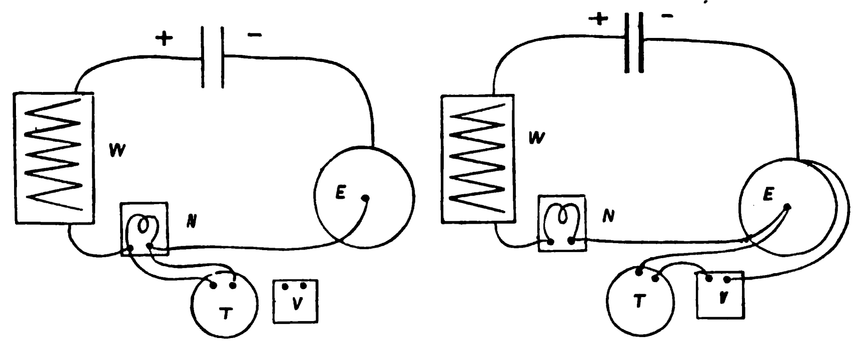


Fig. 49. Schema eines Stromkreises mit Messinstrumenten.



Schema eines Stromkreises mit Torsionsgalvanometer.
Fig. 50. Messung der Stromstärke. Fig. 51. Messung der Spannung.

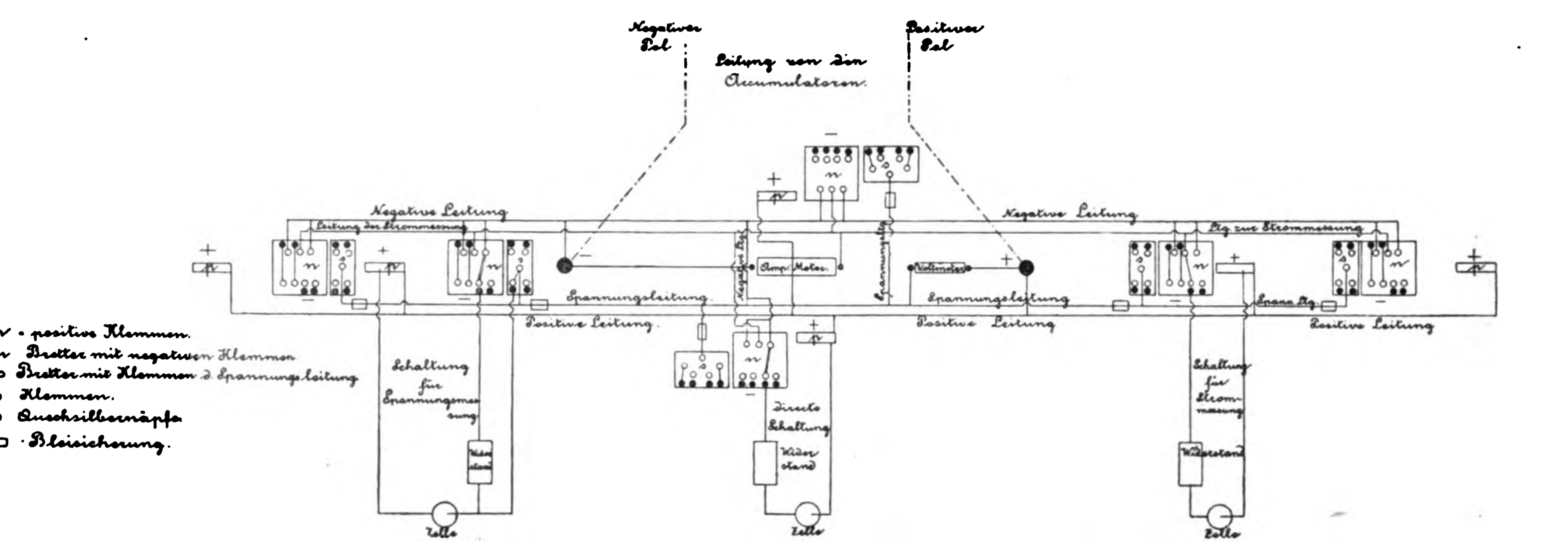
Stromstärke wird das Torsionsgalvanometer mit dem Nebenschluss *N* in Verbindung gebracht, zur Messung der Spannung dagegen verbindet man das Galvanometer *V* mit dem Vorschaltwiderstande und den Elektroden der Versuchszelle.

Anstatt einer einzigen Elektrolyse lassen sich auch mehrere gleichzeitig nebeneinander betreiben. Will man obiges Schema der Zusammenstellung beibehalten, so muss man an Stelle von *E* mehrere

Zellen nebeneinander schalten; befriedigende Resultate sind aber nur dann zu erwarten, wenn die Elektrolyten und die sonstigen Verhältnisse in Bezug auf Grösse, Abstand der Elektroden, Temperatur u. s. w. die gleichen sind. Die Stromquellen müssen sich natürlich mit dem Plattenquerschnitt ebenfalls nach der Anzahl der Analysen richten. Mit zwei mittelgrossen Akkumulatoren lassen sich bequem 12 Elektrolysen gleichzeitig ausführen, mit der Thermosäule zwei bis drei Kupferanalysen, mit vier grossen Daniell-Elementen fünf Kupfer- oder zwei Nickelbestimmungen. Beabsichtigt man mehrere Elektrolysen gleichzeitig auszuführen, dabei aber verschiedene Salzlösungen zu zersetzen, so ist das ebenfalls möglich. Sämtliche Versuchszellen werden parallel geschaltet, aber es bedarf dann noch jede Schale oder Zelle eines eigenen Regulierwiderstandes, der zwischen der Hauptleitung und der Zelle angeordnet ist. Im Falle als mehrere Elektrolysen ausgeführt werden sollen, sind als bequemste und brauchbarste Stromquelle immer Akkumulatoren zu wählen. Man leitet von diesen, von denen zwei, drei oder vier hintereinander geschaltet sind, den Strom mit dicken Kupferkabeln nach dem Elektrolysentische in zwei Leitungsschienen aus Kupfer, von denen die verschiedenen Abzweigungen nach den einzelnen Zellen abgehen. Der Ableitungsdraht, welcher vom negativen Pol kommt, wird mit der Kathode der Zelle verbunden, der von der anderen Schiene kommende Draht führt durch einen regulierbaren Widerstand zur Anode. In der Regel bedient man sich wohl der vorher erwähnten Widerstandskästen, wer sich aber gern selbst die nötigen Apparate herstellt, der kann sich mit Vorteil des von Oettel vorgeschlagenen Gleitkontaktes bedienen. Derselbe besteht in einer Schleife aus 1,5 m Rheotandraht von 0,4 mm Stärke, mit 5,5 Ohm Widerstand, auf welcher sich ein Gleitkontakt aus einem zusammengebogenen Messingdraht hin und her schieben lässt, wodurch die Stromstärke genügend regulierbar ist.

Eine grössere Anlage, welche gestattet gleichzeitig 24 Elektrolysen auszuführen, veranschaulicht die schematische Zeichnung Fig. 52. Eine solche Einrichtung war im anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen in Betrieb. Vorhanden ist nur ein einziges Ampèremeter und ein Voltmeter, die von jedem Platze aus benutzt werden können. Eine ähnliche Anordnung, wie sie hier Classen beschrieben hat[1]), hat auch v. Klobukow in seinem Universal-

1) Zeitschr. f. Elektroch. 1894. 1. 229, 287, Encyklop. der Elektrochemie.



p · positive Klemmen.
n Bretter mit negativen Klemmen
s Bretter mit Klemmen d. Spannungsleitung
● Klemmen.
○ Quecksilbernäpfe
▭ · Bleisicherung.

Fig. 52. Schema einer Einrichtung für viele gleichzeitig auszuführende Elektrolysen.

umschalter angegeben [1]), der ebenfalls das Messen der Stromstärke von mehreren Plätzen aus gestattet. Das Prinzip ist bei beiden Einrichtungen so ziemlich dasselbe; v. Klobukow bringt die dem Widerstande der Messinstrumente entsprechenden Widerstände in einem Kästchen unter, Classen benutzt die sogen. Widerstandsrollen. Bei der eben erwähnten Anlage wird ein Strom von vier grossen Akkumulatoren nach dem Elektrolysentisch geleitet, wo sich derselbe in zwei Metallschienen verteilt. Die positive Stromleitung endigt in Metallstücken mit einer Reihe Klemmen, die negative auf Brettern mit Klemmen und Quecksilbernäpfen. Unter Einschaltung eines Widerstandskästchens werden die Elektroden der Zelle mit der positiven Leitung direkt verbunden, während die anderen Elektroden mit den Klemmen in Verbindung gebracht werden, die auf den Brettchen den mit der Leitung verbundenen Klemmen gegenüber liegen; erst durch Einsetzung eines Kupferbügels in die den Klemmen entsprechenden Quecksilbernäpfe wird der Stromkreis geschlossen. Auf dem Brettchen befindet sich ein weiteres Quecksilbernäpfchen, welches mit dem Ampèremeter in Verbindung steht. Verbindet man den von der Zelle kommenden Leitungsdraht durch den Bügel mit diesem Näpfchen, so geht der Strom von der Zelle durch das Ampèremeter zum Hauptstromkreise zurück. Da nun dasselbe Ampèremeter für die anderen Versuche auch benutzt werden muss, so ist nur ein zeitweiliges Einschalten desselben erwünscht, um aber immer denselben Widerstand im Gesamtstromkreise zu haben, mit oder ohne Einschaltung des Ampèremeters, so versieht man den Verbindungsbügel mit demselben Widerstande, den das Messinstrument hat und benutzt bei Ausschaltung des Ampèremeters als Verbindungsstück zwischen den Quecksilbernäpfen die sogen. Widerstandsrolle. Das Ampèremeter ist, um von allen Seiten sichtbar zu sein, doppelseitig eingerichtet und hat die S. 75, Fig. 31, angegebene Form; die Skala reicht bis 2 Ampère und ist in $^1/_2$ Zehntel geteilt. Ausser dem Strommesser ist ein Spannungsmesser von ähnlicher äusserer Form aufgestellt, der ebenfalls von allen Plätzen benutzt werden kann. Wie die Skizze mit der Schaltweise für die Spannungsmessung zeigt, geht von der Anode der Zelle ein Zweigstrom nach dem kleineren Brettchen mit Klemmen und Quecksilbernäpfen. Verbindet man diesen Quecksilbernapf durch einen Bügel mit dem zum Voltmeter führenden, so geht nur ein Zweigstrom durch das Voltmeter, dasselbe

---

1) Journ. f. prakt. Chemie 1886. **34.** 539. Elektroch. Ztschr. 1895. **2.** 211.



liegt, wie erforderlich, im Nebenschluss. Bei Errichtung einer derartigen Anlage für mehrere gleichzeitig auszuführende Elektrolysen braucht man sich nicht eng an die eben beschriebene Anordnung zu lehnen, man wird vielmehr die unbequemen Quecksilberverbindungen durch Schleifkontakte ersetzen, ebenso die Widerstandskästen mit Quecksilber durch Schleifkontaktwiderstände. Hierbei mag gleich auf die Veröffentlichungen Krügers: »Über die Einrichtung elektro-

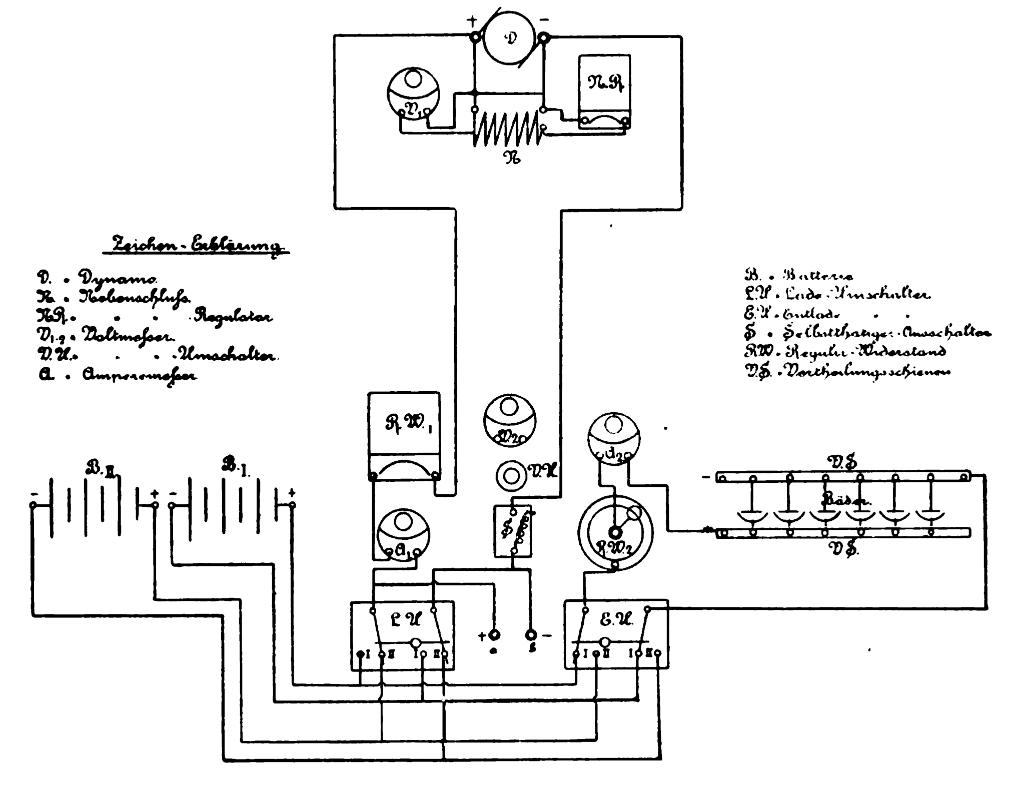


Fig. 58. Schema der Einrichtung zur Ausführung mehrerer gleichartiger Elektrolysen.

chemischer Laboratorien« [1]) hingewiesen werden, die manchen schätzenswerten Wink für Neuanlagen enthalten.

Eine weitere sehr einfache Anlage möge hier noch angeführt werden, wie sie im Laboratorium der Stolberger Gesellschaft zu Stolberg in Betrieb steht [2]). Dieselbe ist für praktische Zwecke bestimmt und dient zur Ausführung mehrerer gleichartiger Elektrolysen. Sie

1) Elektrochem. Ztschr. 1895. 2. 73, 104, 129, 174, 207, 251.

2) Nissenson. Zeitschr. f. Elektroch. 1894. 1. 530.

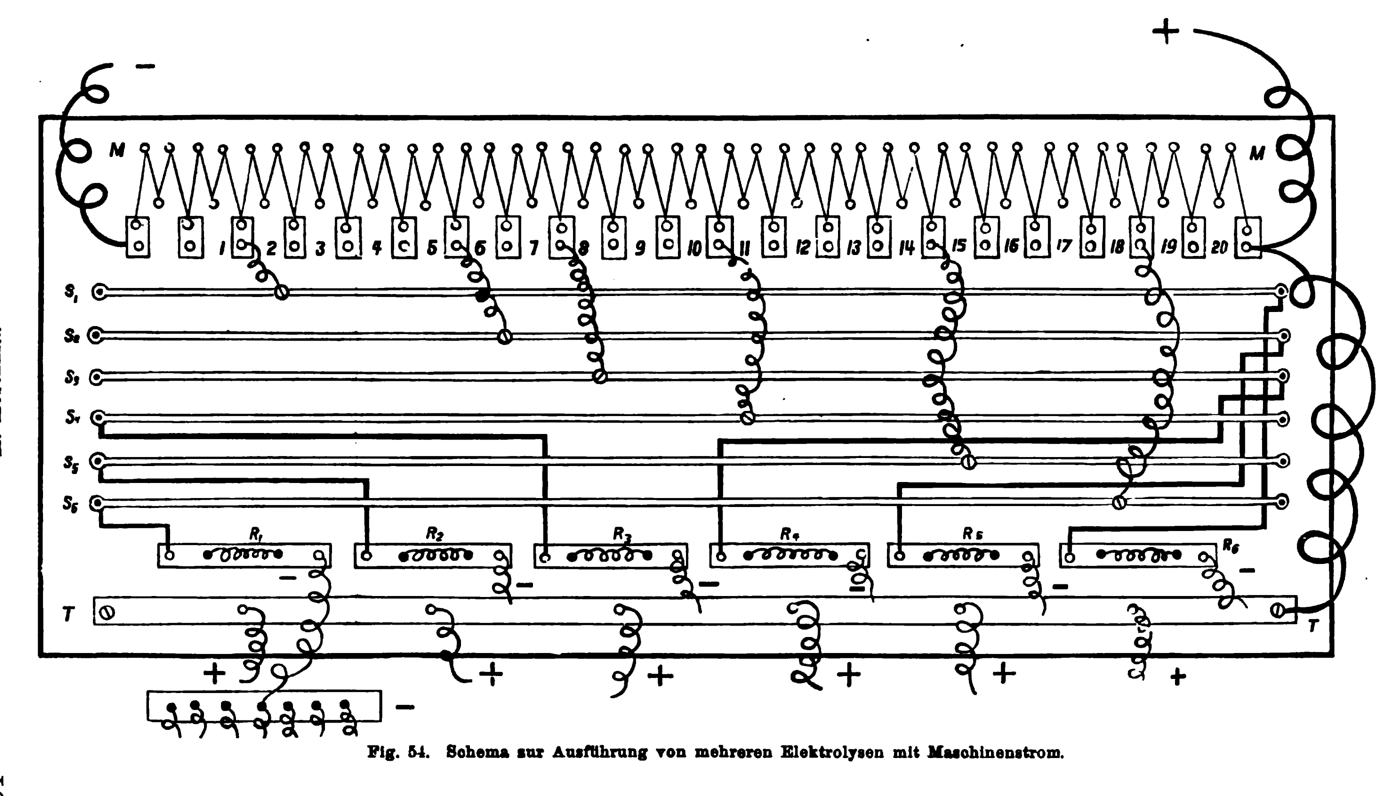


Fig. 54. Schema zur Ausführung von mehreren Elektrolysen mit Maschinenstrom.

hat sich gut bewährt. Aus dem in Fig. 53 gegebenen Schema wird die Einrichtung sofort verständlich sein. Es ist nur insofern eine Änderung getroffen, als die Akkumulatoren jetzt mit einer Schaltvorrichtung versehen sind, wie sie Fig. 42, S. 83, angegeben ist, so dass eine beliebige Anzahl derselben auf einmal benutzt werden kann. Ohne grosse Schwierigkeiten würde sich aber auch diese Anlage so umändern lassen, dass verschiedenartige Elektrolysen ausgeführt und die Stromverhältnisse jeder einzelnen gemessen werden könnten.

Es lassen sich auch direkt mit Maschinenstrom analytische Elektrolysen betreiben. Diese Art Betrieb hat allerdings verschiedene Nachteile, z. B. riesige Stromverschwendung u. s. w. Eine solche Anlage ist von Siemens & Halske für das Aachener Laboratorium ausgeführt und hat längere Zeit dort in Betrieb gestanden[1]. Beistehendes Schema (Fig. 54) erläutert die Einrichtung. Durch ein langes Band von Messingdrahtgeflecht M, welches zickzackförmig aufgespannt ist, wird der Maschinenstrom geschlossen. Lässt man den Spannungsverlust in den Zuleitungskabeln ausser Betracht, so hat man bei einer Polspannung der Maschine von 10 Volt in diesem Messingsiebwiderstande einen Spannungsabfall von 0 bis 10 Volt. Bei der zickzackförmigen Anordnung kann nun an 20 verschiedenen gleichweit voneinander entfernten Stellen Strom von den angelöteten Klemmen abgenommen werden, es liegt also die Möglichkeit vor, Ströme von $^1/_2$ Volt bis zu 10 Volt in aufsteigenden Abständen von $^1/_2$ Volt abzunehmen.

Jede dieser Ableitungen kann mit einer der sechs vorhandenen Schienen S in Verbindung gesetzt werden, welche wiederum durch starke Drähte mit den kleinen Schienen R verbunden sind. Der positive Strom gelangt direkt nach der Schiene T. An die Ableitungsdrähte von R und T wird die Versuchszelle angeschlossen, so dass sechs verschiedene Elektrolysen ausgeführt werden können. Man kann nun mehrere gleichartige Elektrolysen noch ausführen, wenn man den von R oder T kommenden Strom wieder teilt und durch mehrere Zellen gehen lässt, wie im Schema links unten angedeutet ist. Die Stromstärke wird gemessen, indem das Messinstrument zwischen R und T eingeschaltet wird; die Spannung in der Leitung dagegen auf den kleinen Schienen R, auf denen schon ein bekannter Widerstand vorgesehen ist, um das Voltmeter in den Nebenschluss zu legen.

1) Classen, Elektrolyse.



III. Abschnitt.

Ausführung der Elektrolyse.

A. Allgemeines.

Damit ein in einer beliebigen Stromquelle erzeugter elektrischer Strom seine zersetzende Wirkung in einer Salzlösung bethätigen kann, bedarf er geeigneter Zu- und Ableiter, durch welche er in die Flüssigkeit aus- und eintreten kann. Diese Leiterstücke, die Elektroden, können nun aus den verschiedenartigsten Metallen oder Kohle hergestellt werden, für analytische Elektrolyse sind aber nur solche aus Platin in Gebrauch. Platinierte Bleche haben sich nicht bewährt. Für gewisse Zwecke liesse sich auch Gold verwenden, man zieht aber immer Platin vor. Das Elektrodenmaterial muss nämlich nicht nur beständig sein gegen die Säuren, die zum Auflösen des abgeschiedenen Metalles dienen, sondern auch gegen den Angriff der Anionen während der Elektrolyse. Gold wäre beispielsweise unbrauchbar für die Elektrolyse von Chloriden und Alkalisulfid-Lösungen. Aber selbst Platin wird verändert, denn Chlor greift, wenn auch relativ langsam, die Platinelektroden an, daher vermeidet man, soweit wie möglich, die Elektrolyse von Chloriden. Elektrolysiert man Zinksalz-Lösungen in Platin, so bleibt beim Auflösen des Zinkniederschlages, namentlich am Rande der Flüssigkeit, ein schwarzer, in Säuren unlöslicher Überzug zurück, der nach Vortmann u. a. aus feinverteiltem Platin besteht, und der nur schwierig oder wenigstens nicht zum Vorteil der Platinelektrode sich entfernen lässt. In diesem Falle überzieht man vorher zur Schonung der Elektroden diese mit einem Überzuge von Silber, Kupfer oder Zinn. Die Oberfläche der Elektroden ist meist glatt, doch hat sich gezeigt, dass es für einige Fälle vorteilhafter ist, Elektroden zu verwenden, die entweder durch den Gebrauch rauh geworden oder mit dem Sandstrahlgebläse künstlich mattiert worden sind. Superoxyde oder Antimon haften

besser und fester auf solchen rauhen Oberflächen. Die Stärke der als Elektroden verwendeten Bleche wird am besten nicht zu dünn gewählt, um mechanischen Einflüssen besser Widerstand entgegensetzen zu können. Siebert (Hanau[1]) fertigt Elektroden aus Platin-Iridium, welche chemischen und mechanischen Angriffen besser widerstehen, wie die gewöhnlichen Elektroden.

Was die Form der Elektroden betrifft, so kann dieselbe grosse Verschiedenheit aufweisen, thatsächlich sind auch alle möglichen Formen im Gebrauch. Man kann nun alle diese Formen in zwei Gruppen ordnen. Bei der einen Art tauchen beide Elektroden in einem Becherglase oder sonst einem Gefässe in die Flüssigkeit; bei der anderen bildet die eine Elektrode als Schale gleichzeitig Gefäss und Elektrode. Einen prinzipiellen Vorzug besitzt keine der beiden Arten, wohl aber bietet die eine oder andere Art in manchen Fällen Annehmlichkeiten. Betrachten wir zuerst die Schalenelektrode. Diese ist in zwei Formen

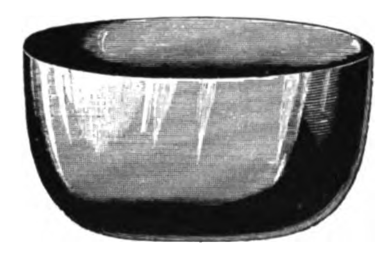


Fig. 55. Elektrolysen-Schale.

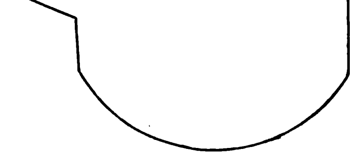


Fig. 56. Elektrolysen-Schale.

im Gebrauch; die eine ist die von Classen benutzte Form (Fig. 55) von der in der Abbildung wiedergegebenen Gestalt, ohne Ausguss; die andere die von N. von Klobukow vorgeschlagene, bestehend aus einem Boden in Gestalt einer Kugelkalotte, mit senkrechten Rändern und Ausguss (Fig. 56). Zur genauen Berechnung der von einem bestimmten Flüssigkeitsquantum bedeckten Elektrodenfläche ist letztere Form vielleicht etwas bequemer, hat aber sonst keine besonderen Vorzüge. Vorteilhaft ist es, wenn man sich im Innern der Schale durch Zeichen in gewissen Abständen die Grösse der Fläche angiebt, die von einer Flüssigkeitsmenge bis zu jenen Zeichen bedeckt wird. Die Einrichtung wird beim Arbeiten mit bestimmten Stromdichten öfter als Erleichterung empfunden werden. Die Schalen ohne Ausguss haben die in Fig. 55 angegebene Gestalt, ca. 9 cm Durchmesser und ca. 4 cm Höhe, der Fassungsraum beträgt 200 bis 250 ccm Flüssigkeit.

1) Diese Firma liefert auch alle anderen Platinelektroden.

Die zu dieser Schale passende andere Elektrode kann mehrere Formen haben. Die in Fig. 57 abgebildete Eimerelektrode würde der Form der Schale am besten entsprechen und überall die gleiche Stromdichte gewährleisten, sie hat aber trotz der seitlichen Ausschnitte den Nachteil, dass das eingeschlossene Flüssigkeitsquantum nur wenig in Cirkulation kommt. Die Schalenelektrode (Fig. 58), welche ein rundes Loch an der tiefsten Stelle besitzt, oder die ganz flache Scheibenelektrode (Fig. 59) mit mehreren Durchbohrungen, entspricht ihrem Zwecke viel besser. Die ausgeschnittenen Löcher gestatten den entstehenden Gasen den Durchweg. Am besten werden die einzelnen Elektrodenteile nicht gelötet, sondern genietet, da alles Lot, auch Gold, bei der Benutzung der betreffenden Elektrode als Anode

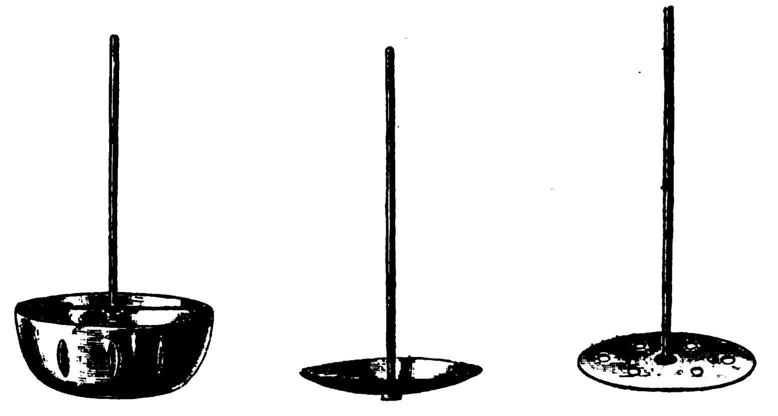


Fig. 57. Eimerelektrode. Fig. 58. Schalenelektrode. Fig. 59. Scheibenelektrode.

sehr bald herausgelöst wird. Diejenigen Elektroden nun, die in einem besonderen Flüssigkeitsbehälter untergebracht sind, können auch in mehreren Gestalten auftreten. Am einfachsten würde man zwei Platinbleche einander gegenüberstellen, was aber höchst selten gethan wird. Um auf beiden Seiten des als Kathode dienenden Bleches einen gleichmässigen Niederschlag zu erzeugen, benutzt man wohl auch eine gabelförmige Anode, am häufigsten jedoch ist die eine Elektrode cylindrisch oder kegelförmig und umschliesst mit ihrem Blechmantel eine ähnlich geformte, aus starkem Draht gewundene Platindrahtspirale. Eine der ältesten Formen zeigen die sogen. Mansfelder Elektroden (Fig. 60), bestehend aus geschlossenem Platincylinder und einem gewundenen Spiraldraht im Innern des Cylinders. Hiermit wurden die ersten praktischen Elektrolysen ausgeführt. Will man solche Mäntel verwenden, so wird man gut

thun, die Mantelwand an einer Stelle durch einen Längsschnitt zu öffnen und mit mehreren Durchbrechungen zum besseren Stromdurchgange zu versehen (Fig. 60). Einesteils wird durch diese Veränderung eine Cirkulation der Flüssigkeit ermöglicht, andernteils wird auch die Aussenfläche des Mantels für die elektrolytische Abscheidung besser ausgenutzt. Eine andere häufig angewandte Form sind die konischen Mäntel (Fig. 61), auch hier würde der Mantel aus demselben Grunde besser mit Ausschnitten zu versehen sein. Die mit dem konischen Mantel benutzten Elektroden sind in Fig. 62 und 63 abgebildet. Um an dem Mantel überall eine gleichmässige Stromdichte zu erzielen, würde eine der Mantelform entsprechend gerollte

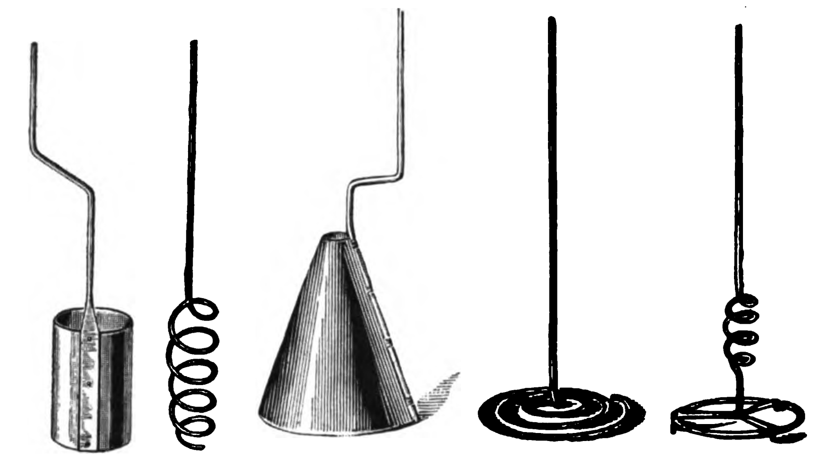


Fig. 60. Mansfelder Elektroden. Fig. 61 bis 63. Mantelelektroden.

Spirale aus starkem Platindraht (siehe Fig. 64) wohl den Vorzug verdienen. Die Höhe der Mäntel beträgt in der Regel ca. 8 cm, der untere Durchmesser annähernd 6 cm. Versieht man diese Elektroden mit einem Längsschlitz, so bietet der Gebrauch dieser Mantelelektrode den Vorteil, dass man nach beendigter Elektrolyse den Mantel mit dem Metallniederschlage direkt aus der Flüssigkeit heben kann, ausserdem sorgt während der Elektrolyse die andere bis auf den Boden reichende Elektrode durch die aufsteigenden Gasblasen für eine selbstthätige Durchmischung des Elektrolyten. Ein Nachteil besteht darin, dass nicht immer auf allen Stellen des Mantels die Stromdichte dieselbe ist, so dass diese Elektroden für manche empfindliche Abscheidungen ungeeignet sind.

Als Elektrodenhalter dienen Stative mit schwerem gusseisernen Fusse, als Träger der Halter wird am besten ein isolierender Glas-

stab benutzt und im Fusse befestigt. An diesen ist in verschiedener Höhe verstellbar ein Arm aus Messing oder Kupfer, auch Aluminium, angeordnet, welcher eine Klemmschraube zur Aufnahme des Zuleitungsdrahtes und eine solche zur Befestigung der Elektrode trägt. Bei Benutzung von Mantelelektroden werden entweder zwei solcher Stative in Gebrauch genommen und an jedem eine Elektrode befestigt, oder man bedient sich eines zusammengesetzten Armes, wie in Fig. 64, bei dem die die Leitung vermittelnden Teile *a* und *b* durch ein Isolierstück *x* voneinander getrennt sind.

Zur Aufnahme und Aufstellung der Schalen ist der eine Arm zu einem Ringe gebogen und besitzt auf diesem drei Platinspitzen, welche die Stromzuleitung vermitteln. Besteht die Stange des Stativs

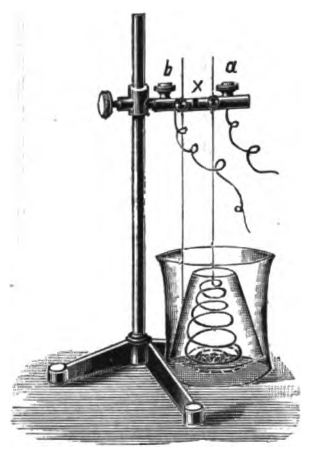
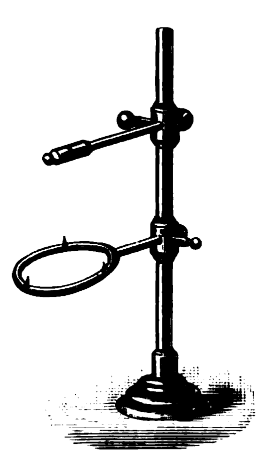


Fig. 64. Stativ für Elektrolyse.


Fig. 65. Stativ für Elektrolyse.

aus einem isolierenden Glasstab, so lassen sich beide Arme, wie Fig. 65 zeigt, an einem Stativ befestigen. Eine andere Form zur Aufnahme der Schale besteht darin, dass ein rund gedrehter Holzfuss mit einem dicken eingelegten Metalldrahte die Schale trägt und die Stromzuleitung vermittelt; an der Seite des Holzklotzes ist ein Metallarm angebracht, der die Scheibenelektrode über dem Mittelpunkte der Schale zu befestigen gestattet. Diese Art Elektrodenhalter hat sich sehr wenig eingebürgert. Dieser Schalenhalter hat auch noch den Nachteil, dass man während der Elektrolyse die in der Schale befindliche Flüssigkeit nicht durch untergesetzte kleine Brenner nach Belieben erwärmen kann.

Um ein Verspritzen der Flüssigkeit während der Elektrolyse zu vermeiden, bedeckt man die Schale oder das Becherglas mit einem

grösseren Uhrglase, welches im ersteren Falle nur ein Loch in der Mitte oder, für beide Arten geeignet, einen Ausschnitt vom Rande bis zum Centrum hat.

Ganz besonders ist bei der Ausführung der Elektrolyse darauf zu achten, dass die Elektroden immer peinlich sauber gehalten werden, da andernfalls ein gleichmässiger festhaftender Niederschlag nicht zu erzielen ist. Besonders schädlich sind Fettschichten, die schon durch Berührung mit der Hand u. s. w. entstehen können. Ist eine so verunreinigte Elektrode durch Ausglühen oder durch Behandlung mit Säuren nicht rein zu bekommen, so muss man zu einem Ausschmelzen mit saurem Kaliumsulfat oder Borax, oder zu einer mechanischen Reinigung mit Sand greifen. Erstere Art der Behandlung ist im Interesse der Haltbarkeit der Elektroden, wenn angängig, vorzuziehen. Die Elektrode wird dann gewaschen und durch Erhitzen getrocknet.

Zur Ausführung der Elektrolyse bringt man die fertige Metallsalz-Lösung mit den nötigen Zusätzen anderer Chemikalien in die Platinschale oder in das zur Elektrolyse (mit Mantelelektroden) dienende Becherglas. Für analytische Elektrolysen zersetzt man in der Regel ein Flüssigkeitsquantum von 150 bis 200 ccm; man verdünnt also (oder konzentriert in gewissen Fällen) die zu elektrolysierende Lösung auf dieses Volumen. Benutzt man Mantelelektroden, so ist der Abstand der beiden Elektroden, vorausgesetzt, dass man für genaue Centrierung der inneren Elektrode gesorgt hat, überall gleich, man hat dann nur noch einige Vorsicht beim Einsetzen und Herausheben aus der Flüssigkeit zu beobachten, um eine Berührung der beiden untereinander zu vermeiden. Beim Gebrauch der Platinschale ist zu beachten, dass die scheibenförmige Elektrode sich nicht nur in der Mitte der Schale befindet, sondern auch darauf, dass der Abstand derselben vom Boden der Schale immer der gleiche ist und ca. 1,5 bis 2 cm beträgt. Das als Bedeckung dienende Uhrglas wird gleich am Anfang der Elektrolyse aufgelegt. Je nachdem es sich nun um Abscheidung der Metalle in Form eines metallischen Niederschlages oder in Form von Superoxyden handelt, benutzt man die Schale oder den Mantel als Kathode oder Anode. Nur auf die Grösse der Oberfläche dieser Elektrode beziehen sich die nach den Angaben zu berechnenden und anzuwendenden Stromdichten. Setzt man eine so vorbereitete elektrolytische Zelle mit der Stromquelle in Verbindung, so geschieht das zunächst immer unter Einschaltung eines grossen Widerstandes, der dann nach Ablesen des Ampèremeters soweit verringert wird, bis

sich die gewünschte, auf die bedeckte Elektrodenoberfläche als Stromdichte berechnete Stromstärke ergiebt. Da bei Benutzung der gebräuchlichen Form der Platinschalen[1]) mit einem Durchmesser von 90 mm und 40 mm Höhe der Flächeninhalt rechnerisch nur sehr schwer festgestellt werden kann, so diene zum Anhalt die Angabe, dass ungefähr 125 ccm Flüssigkeit eine Fläche von 100 qcm bedecken; 180 ccm entsprechen annähernd 150 qcm. Im allgemeinen kann man sich an diese Angaben halten, da eine genauere Einstellung der Stromdichte meist nicht erforderlich ist. Während des Stromdurchganges ändert sich die Konzentration des Elektrolyten, in den meisten Fällen wächst hierdurch der Widerstand der Flüssigkeit; bei gleichbleibenden äusseren Stromverhältnissen, also Spannung und Widerstand im äusseren Stromkreise, muss die Stromstärke und dementsprechend die Dichte des Stromes an den Elektroden der Versuchszelle heruntergehen. Um bis zum Ende der Elektrolyse dieselbe Stromdichte an der Kathode (bezw. bei Superoxydabscheidungen an der Anode) zu haben, sind während der Dauer der Ausscheidung öfters Messungen vorzunehmen, und der Strom muss entsprechend dem Anwachsen des Widerstandes in der Zelle »verstärkt« werden, d. h. man schaltet an der im äusseren Stromkreise befindlichen Widerstandseinrichtung so viel Widerstand aus, bis die Stromdichte wieder die gewünschte Grösse erreicht hat. Die an der Versuchszelle gemessene Spannung giebt immer ein Bild von der Grösse des Widerstandes und dessen Zunahme.

Wie bereits angegeben, ist es üblich geworden, für elektrolytische Analyse die Stromdichte, d. h. die Stärke des Stromes in Ampère pro Einheit, auf die Fläche von 100 qcm zu beziehen. Diese sogen. Normaldichte gilt sowohl für die Oberfläche der Kathode, wie bei der Abscheidung von Superoxyden für die Anode. Bei Verwendung von Elektroden anderer Grösse ist eine Umrechnung leicht zu bewerkstelligen. In dem folgenden speziellen Teile ist, auch ohne besondere Angaben, die vorgeschlagene Stromstärke immer auf die Fläche von 100 qcm bezogen.

Nun lassen sich die meisten Elektrolysen bequem bei Zimmertemperatur (ca. 20 Grad C.) ausführen. Durch starke Ströme erwärmt sich oft der Elektrolyt von selbst, häufig aber erwärmt man denselben von aussen, um den Widerstand der Flüssigkeit herabzusetzen und die Zeit der Abscheidung der Metalle abzukürzen, häufig ist auch zur Erzielung eines geeigneten Metallniederschlages eine erhöhte

1) **Siebert** in Hanau.

Temperatur erforderlich. Will man also den Strom bei erhöhter Temperatur einwirken lassen, so bringt man unter der Schale oder dem Becherglase, welches den erwärmten Elektrolyten enthält, einen Brenner mit kleiner regulierbarer Flamme an. Letzterer ist entweder ein Bunsenbrenner, von dem das vertikal stehende Verbrennungsrohr abgeschraubt ist, oder man benutzt einen besonders für diesen Zweck hergestellten kleinen Bunsenbrenner mit horizontal liegendem, am Ende nach aufwärts gebogenem Rohre. Um eine gleichmässigere Temperatur zu erzielen, wird unter der Schale lose ein Stück Asbestpapier oder Pappe aus Asbest angebracht, so dass die Schale ähnlich wie in einem Luftbade erhitzt wird. In den meisten Fällen genügt es, wenn angängig, starke Ströme in die erwärmte Flüssigkeit einzuleiten (1 bis 1,5 Ampère), die Temperatur bleibt dann nahezu dieselbe. Während des Verlaufes der Elektrolyse sinkt die Temperatur des auf ca. 60 Grad erwärmten Versuchsbades (ohne äussere Wärmezufuhr) um ca. 20 Grad. Eine solche Temperaturänderung darf bei einer wirklich brauchbaren Methode keine Unterschiede in den Resultaten verursachen. In der Technik lässt man daher bei der Elektrolyse bei erhöhter Temperatur den Brenner ganz fort.

Die Beendigung der Fällung kann in verschiedener Weise ermittelt werden. Bei farbigen Metallniederschlägen, z. B. bei Kupfer oder bei der Abscheidung der Superoxyde kann durch Hinzugiessen von Wasser die verfügbare Elektrodenfläche vergrössert werden. Es wird ein frischer Platinrand vom Elektrolyten bedeckt. Man beobachtet diesen während einer Zeit von 5 bis 10 Minuten. Zeigt sich kein Anflug einer Abscheidung, so kann die Elektrolyse als beendet gelten. Anstatt dieses Auffüllens kann man bei Benutzung der Platinschalen gegen Ende ein kleines Stück Blech von Platin über deren Rand in die Flüssigkeit hängen; bei den leicht auswechselbaren Mantelelektroden ist es sehr leicht angängig, die Mantelelektrode gegen eine frische zu vertauschen. Die Methoden sind bei Metallen, die sich nur wenig vom Platin durch ihre Farbe unterscheiden, z. B. Kobalt, Nickel, Eisen, Silber u. s. w., nicht anwendbar. Gewöhnlich werden mit einer Art Pipette einige Tropfen aus dem Elektrolyten herausgezogen und diese mit einem empfindlichen Reagens versetzt. Das Ausbleiben einer Reaktion zeigt dabei an, dass die letzten Reste des Metalles bereits aus der Flüssigkeit entfernt sind.

Ist die Elektrolyse beendigt, so unterbricht man den Strom, löst die Elektroden aus den Klemmen und giesst den Inhalt der Schale einfach aus oder hebt die Mantelelektrode aus der Flüssigkeit.

Durch Nachwaschen mit destilliertem Wasser entfernt man den Rest des Elektrolyten von dem Niederschlage, dann nimmt man mit starkem Alkohol das Waschwasser weg und trocknet die Elektrode, je nach der Art des Metalles über der offenen Flamme oder auf einer erhitzten Asbest- oder Eisenplatte, oder im Luftbade bei 100 Grad oder im Exsiccator. Die Benutzung des Alkohols hat den Zweck, eine Oxydation der noch feuchten Metallschicht möglichst zu vermeiden. Bei manchen Elektrolysen wirkt nun bei der Unterbrechung des Stromes der Elektrolyt rückwärts wieder lösend auf das eben ausgeschiedene Metall ein. In diesem Falle wird »ohne Stromunterbrechung« ausgewaschen, d. h. man hängt in die Schale einen mit Wasser gefüllten Glasheber und lässt den Elektrolyt auslaufen, gleichzeitig giesst man immer so viel Wasser in die Schale nach, dass zwischen beiden Elektroden eine leitende Verbindung bleibt. Erst nach gehöriger Verdünnung giesst man den Schaleninhalt aus und trocknet den Niederschlag wie angegeben. Bei Mantelelektroden umgeht man dieses Auswaschen durch einfaches, rasches Herausheben aus der Flüssigkeit. Das Auswaschen ohne Stromunterbrechung findet statt, z. B. bei der Elektrolyse von Kupfer aus Salpetersäure, von Antimon aus Schwefelnatrium-Lösung, von Bleisuperoxyd aus Salpetersäure und von anderen; doch auch hier kann man das Auswaschen durch rasches Ausgiessen ersetzen, ohne einen zu grossen Fehler in das Resultat zu bringen. Die Mengen des Metalles, die beim einfachen Ausgiessen des Schaleninhaltes durch den Elektrolyten wieder in Lösung gehen, sind je nach der Art des Metalles, der Lösung, und der Dauer der Operation verschieden, betragen aber nach einer Reihe von Versuchen nicht mehr wie 0,0004 bis 0,001 g Metall. Die Elektrode mit dem getrockneten Niederschlage wird erst dann gewogen, wenn sie genügend erkaltet ist und die Temperatur des Wageraumes angenommen hat.

Da eine Wiederholung von Versuchen nur möglich ist, wenn die verschiedenen Angaben über Konzentration, Temperatur des Elektrolyten, Stromstärke, Elektrodenoberfläche, Spannung u. s. w. gegeben sind, so empfiehlt es sich auch schon beim Beginn der Versuche, die gemachten Beobachtungen und erhaltenen Resultate übersichtlich in eine Tabelle einzutragen, wie das z. B. auch im Münchener Laboratorium im Gebrauch ist. Folgendes Schema wird annähernd alles, was nötig zu wissen ist, aufweisen:

Versuch: *(Beispiel: Kupfer, oder: Trennung von Kupfer und Blei)*.
Elektrolyt: *(1 g $CuSO_4$; 5 ccm HNO_3; 150 ccm H_2O)*.

Stromquelle: *(zwei Akkumulatoren hintereinander)*.
Elektroden: *(Schale, Mantel, Bleche)*.

Beobachtungen und Messungen:

Grösse der Elektroden-oberfläche in qcm	Abstand der Elektroden	Volum des Elektrolyten	Temperatur des Elektrolyten	Zeitpunkt der Strommessung	Stromstärke in Ampère	Spannung an den Elektroden in Volt	Widerstand des Bades in Ohm[1]).

Resultat:

Stromdichte pro 100 qcm:
Spannung:
Temperatur:
Dauer:
Beschaffenheit des Niederschlages:
Angewandt: .... g.
Gefunden: .... g.
Differenz: .... g.

Bemerkungen:

B. Abscheidung der Metalle aus Lösungen reiner Salze.

Im Folgenden sind bei den einzelnen Metallen meist eine ganze Anzahl verschiedener Methoden angegeben, nach denen die Abscheidung des betreffenden Metalles vorgenommen werden kann. Es sind dabei nicht nur die elektrolytischen Methoden einer bestimmten Art der Elektrolyse beschrieben, sondern es sind fast alle gebräuchlicheren Methoden der verschiedensten Autoren berücksichtigt worden. Besonders in den Vordergrund gestellt sind solche Methoden, die leicht auszuführen sind und auch noch bei einiger Variation der Bedingungen brauchbare Resultate liefern, und die infolge davon praktische Verwertung in der Technik als Ersatz anderer analytischer Methoden gefunden haben. Dabei sind überall die dazu gehörigen Angaben über Stromdichte, Konzentration, Temperatur und Spannung (für die Verwendung ungleicher Stromquellen) u. s. w. beigefügt. Ein reich-

---

1) Widerstand $= \frac{\text{Spannung.}}{\text{Stromstärke.}}$

licher Litteraturnachweis soll das Nachschlagen der Originalarbeiten erleichtern, ferner eine Übersicht über die bisher gemachten Vorschläge gestatten und ausserdem das so beliebte Neuentdecken bereits bekannter Methoden verhindern. Die technisch wichtigen Abscheidungen sind besonders namhaft gemacht, so dass auch dem Anfänger die Auswahl der als Übungsbeispiele dienenden Methoden erleichtert ist.

Kupfer.

Kupfer war dasjenige Metall, von dem zuerst nachgewiesen wurde, dass es durch Elektrolyse quantitativ ausgefällt werden kann, dass sich also die Kupfer-Elektrolyse für analytische Zwecke verwenden lasse. Kupfer zeichnet sich vor andern Metallen dadurch aus, dass es aus sauren Lösungen mit Leichtigkeit ausgeschieden werden kann und dass der erhaltene Metallniederschlag oder Überzug fast immer in hellroter glänzender Form erhalten wird. Die Stellung des Kupfers in der absoluten Spannungsreihe, unterhalb des Wasserstoffes, deutet schon darauf hin, dass das Metall besonders aus Lösungen mit freier Säure bequem ausfallen muss. In solchen Lösungen liegt der Zersetzungspunkt des betreffenden Kupfersalzes relativ niedrig, die Abscheidung lässt sich mit sehr geringem Stromverbrauch bewerkstelligen. Aus Lösungen mit Salpetersäure wird Kupfer schon bei 1,8 Volt reduziert, aus solchen mit Ammoniak noch etwas leichter, aus Lösungen mit oxalsaurem Ammon bei 1,5 bis 1,6 Volt.

Besonders geeignet für die praktische Elektrolyse sind Lösungen von Kupfersulfat oder Kupfernitrat mit freier Salpetersäure [Luckow[1]], deren Gehalt an freier Säure jedoch 8 bis 10 Proz. nicht übersteigen darf [Luckow, Hampe[2]]. Zur Ausführung einer solchen Kupferelektrolyse bringt man eine abgewogene geringe Menge von Kupfersulfat, in der Regel ungefähr oder genau 1 g, mit Wasser in Lösung, verdünnt auf ca. 150 ccm und giebt hierzu 3 bis 5 Volumprozent starke Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4). In der Schale oder in dem Becherglase, in dem die Elektrolyse vorgenommen werden soll, erwärmt man die Lösung auf 50 bis 60 Grad C. und schickt einen Strom von ungefähr einem Ampère durch das Bad. Die Spannung beträgt 2,0 bis 2,5 Volt. Sofort nach Stromschluss bemerkt man an der Kathode die rötliche Abscheidung des Kupfermetalles. Man lässt nun den Strom vorläufig so lange einwirken, bis die bläuliche Kupferlösung farblos erscheint, was ungefähr nach dem Verlaufe

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 19. 1.

2) Berg- und Hütten-Ztg. 21. 220.

von zwei Stunden eintritt. Bevor man jedoch die Elektrolyse unterbricht, muss man sich überzeugen, dass auch wirklich alles Kupfer aus der Lösung entfernt ist. Die völlige Ausscheidung des Kupfers, bei Anwendung von 1 g Kupfersulfat, welches theoretisch 25,33 Proz. Kupfer enthält, dauert bei obiger Stromdichte 2 bis 3 Stunden. Zur Erkennung, ob in einem gegebenen Falle noch Spuren von Kupfer in Lösung sich befinden, kann man beim Kupfer in der Weise verfahren, dass man durch Hinzugiessen von Wasser zum Elektrolyten ein bisher unbenetztes Stück der Elektrode vom Elektrolyten bedecken lässt. Da die rote Farbe des Kupfers sich sehr deutlich von dem Platin der Elektrode abhebt, so hat man hierin ein Mittel, die Beendigung der Ausscheidung zu kontrollieren. Man lässt also nach dem Auffüllen den Strom noch 10 bis 15 Minuten lang einwirken und beobachtet, ob sich auf der frischen Elektrodenfläche ein schwacher Anflug von Kupfer noch abgeschieden hat. Etwas schärfere Beobachtungen, um das Ende der Elektrolyse zu bestimmen, lassen sich machen, wenn man mit einem an dem Ende spitz ausgezogenen Glasrohre eine ganz geringe Menge der Flüssigkeit heraushebt und diese auf chemischem Wege prüft. Von den Kupferreaktionen kommen hier nur diejenigen mit Schwefelwasserstoff und Ferrocyankalium in Betracht. Die Ammoniakreaktion ist zu unempfindlich bei diesen geringen Kupfermengen. Die herausgezogene Probe versetzt man mit einigen Tropfen Schwefelnatrium (bei nicht sauren Lösungen unter Zugabe von etwas freier Säure), wodurch bei Anwesenheit von Spuren des Kupfers eine deutliche Braunfärbung eintritt. Die Benutzung von Schwefelwasserstoff ist weniger bequem. Zur Prüfung mit Ferrocyankalium giebt man einige Tropfen Ferrocyankalium-Lösung in zwei Reagenzgläser, säuert mit wenig Salzsäure an und versetzt die Lösung in dem einen Glase mit der zu prüfenden Flüssigkeit. Beim Vergleich der Gläser gegen einen weissen Hintergrund lässt sich sehr leicht eine minimale Menge des entstandenen rötlichen Ferrocyankupfers erkennen. Man kann auch fein zerriebenes Ferrocyankalium auf einer Porzellanunterlage ansäuern und mit der zu prüfenden Lösung betropfen, wobei sich die Rotfärbung namentlich an den Rändern deutlich abhebt.

Ist nun erwiesen, dass alles Kupfer durch den Strom aus der Lösung entfernt ist, so hat man bei Benutzung von Mantelelektroden diese einfach aus der Klemme zu lösen, rasch aus der Flüssigkeit zu heben und unter einem fliessenden Wasserstrahle von den anhängenden Resten der sauren Flüssigkeit zu befreien. Da bei Benutzung der

Schalenelektrode die Operation, den Strom zu unterbrechen und die Schale von dem Elektrolyten zu befreien, etwas längere Zeit in Anspruch nimmt, so muss man, will man die lösende Einwirkung des sauren Elektrolyten auf das ausgeschiedene Kupfer verhindern, ohne den Strom zu unterbrechen, auswaschen, d. h. die Lösung durch Zugiessen von Wasser bei gleichzeitigem Abfluss der Flüssigkeit durch einen Heber so weit verdünnen, dass eine Einwirkung auf das ausgeschiedene Metall unmöglich wird. Man giesst dann den Schaleninhalt aus, wäscht noch einige Male mit Wasser, später mit starkem Alkohol und trocknet rasch im Luftbade oder vor einer Flamme. Der lösende Einfluss des rückständigen Elektrolyten auf das ausgeschiedene Metall ist übrigens nicht sehr bedeutend, da die vorhandene Salpetersäure sich während der Elektrolyse teilweise in Ammoniak umwandelt. Ein Versuch mit einer mit 8proz. Salpetersäure versetzten Kupferlösung, die 1 Stunde lang mit 1 Ampère elektrolysiert worden war, zeigte, dass der Angriff der rückständigen Lösung auf das ausgeschiedene Kupfer für 100 qcm in $^1/_4$ Minute (die ein geschickter Arbeiter zum Entleeren der Schale nicht einmal braucht) jedesmal 0,0004 g Kupfer betrug. Eine solche Menge beeinflusst für technische Zwecke das Resultat nur unwesentlich. Der Vorschlag, anstatt mit Stromunterbrechung auszuwaschen, dem Elektrolyten essigsaures Natrium hinzuzufügen (Rüdorff), erweist sich ebenfalls als brauchbar.

Der aus salpetersaurer Lösung erhaltene Kupferniederschlag besitzt lebhaft rote Farbe und eine krystallinische Struktur. Geht der Strom längere Zeit durch eine salpetersaure Lösung, so wird ein Teil der Salpetersäure zersetzt, es bildet sich Ammoniak, der einen weiteren Anteil Säure neutralisiert; die freie Säure nimmt daher mit der Dauer der Elektrolyse ab. Man kann die Elektrolyse des Kupfers aus Lösungen mit freier Salpetersäure auch in der Weise vornehmen, dass man einen schwachen Strom längere Zeit einwirken lässt. So kann man beispielsweise eine Kupferelektrolyse, mit einer Lösung wie vorher angegeben, abends in Gang setzen und ohne den Elektrolyten zu erwärmen, einen Strom von 0,2 bis 0,3 Ampère über Nacht einwirken lassen; am anderen Morgen ist die Ausfällung beendet. In diesem Falle ist es aber nötig, die Menge der freien Salpetersäure zu erhöhen; 10 ccm davon auf das Volum von 150 ccm Flüssigkeit reichen aus. Es scheidet sich nämlich bei mangelnder freier Säure und beim Überhandnehmen von Ammoniak das Kupfer in missfarbigem braunen schwammigen Über-

zuge ab, der so wenig fest an der Elektrode haftet, dass sich beim Waschen bereits Teile ablösen und verloren gehen. Solche missfarbige Schwammniederschläge sind zur Wägung nicht geeignet und geben unrichtige Resultate. Erwähnt mag noch werden, dass die salpetersaure Kupferlösung es gestattet, ohne Schaden für die Güte des Metallniederschlages selbst mit Stromdichten bis über 3 Ampère zu arbeiten.

In der gleichen Weise wie Kupfer aus der Lösung seines Sulfates unter Zusatz freier Salpetersäure sich ausscheidet, ist es auch aus Lösungen, die freie Schwefelsäure aufweisen, in brauchbarer Form zur Abscheidung zu bringen [C. Luckow [1]), W. Gibbs [2])]. Die Säuremenge darf jedoch 8 bis 10 Proz. nicht übersteigen. Man löst also 1 g Kupfersulfat in ca. 150 ccm Wasser, versetzt mit 2 bis 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure (oder einer entsprechenden Menge verdünnter Säure) und elektrolysiert mit einer Stromdichte von 1 Ampère bei gewöhnlicher Temperatur. Im Verlaufe von $1^1/_2$ bis 2 Stunden ist alles Kupfer ausgefällt als roter Niederschlag, der zwar nie (wenigstens nicht bei grösseren Mengen Kupfer) so glänzend rot von Farbe ist, wie der aus Salpetersäure gewonnene, der aber vollständig genaue Resultate liefert. Die Spannung bei der Elektrolyse aus schwefelsaurer Lösung beträgt 2,5 bis 3 Volt. Durch Erwärmung des Elektrolyten lässt sich die Dauer der Ausscheidung etwas verkürzen, d. h. man verringert dadurch den Widerstand des Bades; bei gleichbleibenden Verhältnissen im äusseren Stromkreise wächst die Stromstärke und damit die Menge der Abscheidung. Bei Lösungen mit freier Schwefelsäure, in Mengen wie oben vorgeschrieben, ist es nicht gut, mit der Stromdichte über 1,5 Ampère pro 100 qcm hinauszugehen, weil von dieser Grenze ab der Niederschlag trotz der vorhandenen freien Säure dazu neigt, sich in wenig dichter, zum Schwamm neigender Form abzuscheiden. Zur Ermittelung des Endpunktes der Ausscheidung dienen dieselben Reaktionen, wie bei der salpetersauren Lösung. Hier gelten aber ebenso auch die Bemerkungen über das Unterbrechen des Stromes, Auswaschen u. s. w. Die Elektrolyse des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung war das erste Beispiel dafür, dass sich die Elektrolyse zur technischen Analyse verwenden lasse. W. Gibbs bestimmte 1864 in dieser Weise das Kupfer in Kupfer-Nickel-Münzen, C. Luckow 1865 in Feuerbüchsen der Lokomotiven.

1) Dingl. Polyt. Journ. 1865. 177.

2) Z. f. anal. Chem. 3. 334.

Man müsste nun annehmen, dass Kupfer auch aus neutraler Sulfatlösung ebenfalls schön abgeschieden werden könne, da doch der Elektrolyt allmählich durch Bildung von Schwefelsäure sauer wird. Die Annahme bestätigt sich auch; der Widerstand des neutralen Elektrolyten ist aber so gross, dass anfänglich eine Spannung von 6 Volt erforderlich ist, um eine Stromstärke von 0,5 Ampère zu erzielen. Auch Erwärmung des Elektrolyten fruchtet nicht viel. Für praktische Zwecke erleichtert man daher besser durch Zusatz von einigen Kubikcentimetern Salpeter- oder Schwefelsäure dem Strome den Durchgang.

Man hat auch den Versuch gemacht, Kupfersulfat-Lösungen, die mit überschüssigem Ammoniak versetzt sind, zu elektrolysieren (Luckow, Drossbach), aber nur bei äusserst schwachen Strömen sind blanke Abscheidungen zu erhalten. Die Bedingungen werden aber bedeutend günstiger, wenn dieser ammoniakalischen Lösung eine gewisse Menge salpetersaures Ammon zugesetzt wird [Oettel[1]), Mac Cay[2])]. Man löst 1 g Kupfersulfat und 4 g Ammoniumnitrat in Wasser und giebt Ammoniak hinzu, bis derselbe in schwachem Überschusse ist. Die tief dunkelblaue Lösung verdünnt man auf ca. 150 ccm und lässt einen Strom von 0,1 bis 0,3 Ampère bei gewöhnlicher Temperatur hindurchgehen. Die Spannung beträgt anfänglich 2 Volt, steigt aber im Laufe der Elektrolyse bis ca. 3 Volt. In ungefähr 6 bis 7 Stunden ist die Ausscheidung beendet, man erhält einen glänzenden blanken Niederschlag. Vermindert man die Menge des Ammoniumnitrates oder vermehrt man den Ammoniakzusatz, so entsteht die Gefahr, dass der Kupfer-Niederschlag braun missfarbig und schwammig ausfällt. Man kann nach dieser Methode die Fällung des Kupfers auch über Nacht vornehmen.

Während aus den Lösungen des schwefelsauren und salpetersauren Kupfers unter Zusatz der betreffenden freien Säure das Metall sich in glänzenden Schichten absetzt, haben Versuche mit Kupferchlorid und Salzsäure ergeben, dass sich diese Verbindungsform für analytische Zwecke nicht eignet, da die Abscheidung zur Schwammbildung neigt. Hierbei soll gleich die Bemerkung eingeschoben werden, dass man die Verwendung der Chloride zu elektrolytischen Zwecken, wenn Metallelektroden verwandt werden müssen, so weit wie möglich umgeht, da durch das frei werdende Chlor die Elektroden immer etwas angegriffen werden.

---

1) Chem. Ztg. 1894. 879. Z. f. Elektrochem. 1894. 142.
2) Chem. Ztg. 1890. 509.

Aus Kupferchlorid lässt sich aber dennoch ein brauchbarer Niederschlag erzielen, wenn man der Lösung desselben Ammoniumnitrat und viel Ammoniak zusetzt [Rüdorff[1]]. Man löst 0,5 bis 1 g Kupferchlorid und 4 bis 5 g Ammoniumnitrat in 100 bis 125 ccm Wasser und versetzt mit 25 bis 30 ccm Ammoniak. Man elektrolysiert bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mit Stromdichten von ca. 1 Ampère, die Spannung beträgt 3,3 bis 3,6 Volt. Zur Abscheidung der in 1 g Kupferchlorid enthaltenen Kupfermenge sind $2^1/_2$ bis 3 Stunden erforderlich. Während der Elektrolyse erwärmt sich die Flüssigkeit etwas. Am besten erwärmt man daher den Elektrolyten auf 50 Grad und benutzt schwächere Ströme. Der Niederschlag ist anfangs glänzend rot, wird aber später matt. Derselbe ist trotz dieses Aussehens nicht schwammig und wohl zu analytischen Zwecken brauchbar.

Die Abscheidung des Kupfers aus der Lösung eines Kupfersalzes mit überschüssigem Cyankalium ist schon sehr früh zur Galvanoplastik (Ruolz 1840) verwendet worden, erst später für analytische Zwecke [Luckow[2]), Moore[3])]. Man löst 1 g Kupfersulfat in etwas Wasser und setzt von einer Cyankaliumlösung[4]) soviel hinzu, dass sich der entstehende Niederschlag von Cyankupfer im Überschuss von Cyankalium wieder auflöst; dann verdünnt man auf das Volum von 125 bis 150 ccm. Das Kupfercyankalium-Doppelsalz wird nun unter 2,2 Volt überhaupt nicht zersetzt. Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von 1 Ampère durch diese Lösung, so ist eine Spannung von 5,2 bis 5,8 Volt dazu erforderlich; erwärmt man dagegen den Elektrolyten auf 60 Grad C., so ist zur Erzeugung derselben Stromdichte an der Kathode nur 4,2 Volt nötig. Aus 1 g Kupfersulfat ist dann in $1^1/_2$ Stunden alles Kupfer ausgefällt. Das aus cyankalischer Lösung gefällte Kupfer hat nicht die krystallinische Struktur wie jenes aus salpetersaurer Lösung, sondern bildet einen blass rosa gefärbten gleichmässigen Überzug. Mit $^1/_2$ Ampère wird aus einer auf 60 Grad erwärmten Lösung die gesamte Kupfermenge in 2 Stunden ausgefällt. Diese Cyankalium-Methode eignet sich natürlich auch für schwächere Ströme, auch dann, wenn die Elektrolyse längere Zeit unbeaufsichtigt bleiben soll.

---

1) Berichte 21. 3050.

2) Z. f. anal. Chem. 19. 1.

3) Chem. News 1886. 53. 209.

4) Je reiner das Cyankalium ist, desto besser ist es für die Elektrolyse. Das unreine technische Produkt enthält meist zu wenig Cyankalium.

Ein anderer Vorschlag zur Abscheidung des Kupfers geht dahin, die Lösung des Ammonoxalat-Doppelsalzes zur Zersetzung zu benutzen [Classen und von Reiss[1]), Classen und Bongartz[2])]. Anstatt der ursprünglich angewandten neutralen Doppelsalz-Lösung wurde später die mit Oxalsäure angesäuerte in Gebrauch genommen, die bessere Resultate ergab. Zur Ausführung wird 1 g Kupfersulfat in Wasser gelöst, ebenso 4 g Ammonoxalat. Beim Vermischen beider Lösungen entsteht ein Niederschlag von Kupferoxalat, der sich im Überschuss von Ammonoxalat wieder löst. Die Lösung erwärmt man auf 50 bis 60 Grad und schickt einen Strom von 0,5 bis 1 Ampère durch die Zelle. Gleich anfangs setzt man einige Kubikcentimeter einer gesättigten Oxalsäure-Lösung hinzu, so dass die Lösung auf Lackmus deutlich sauer reagiert. Ohne diesen Säurezusatz erhält man in kurzer Zeit eine braune, schwammige Abscheidung; ist der Säurezusatz zu gross, so scheidet sich schwerlösliches Kupferoxalat ab. Hieraus ergiebt sich die Notwendigkeit, von Zeit zu Zeit immer nur kleine Mengen auf einmal zuzusetzen. Die Oxalsäure wird nämlich vom Strome zu Kohlensäure zersetzt. Die Fällung des Kupfers aus 1 g Kupfersulfat ist bei 1 Ampère Stromstärke (Spannung 2,8 bis 3,2 Volt) und bei einer Temperatur der Flüssigkeit von 50 bis 60 Grad in 2 Stunden, mit 0,5 Ampère und derselben Temperatur (Spannung 2,5 bis 2,8 Volt) in $2^1/_2$ Stunden vollendet. Die Methode giebt bei genauer Innehaltung der Vorschrift, namentlich bezüglich des Säurezusatzes, also bei fortwährender peinlicher Aufsicht, wohl blanke, glänzende Niederschläge (trotz aller gegenteiligen Behauptungen), aber sie ist in Anbetracht der Existenz bequemerer und einfacherer Methoden, die immer sichere Resultate geben, nicht zu empfehlen.

In Vorschlag gebracht sind noch für die Elektrolyse des Kupfers Lösungen mit phosphorsaurem Natrium und freier Phosphorsäure [Smith[3])]. Die Abscheidung aus dieser Lösung dauert aber sehr lange (17 Stunden) und giebt keine blanken Niederschläge (Spannung 2,4 bis 3 Volt) [Heydenreich[4])]. Aus der Lösung mit pyrophosphorsauren Alkalien [Brand[5])] scheiden sich ebenfalls sehr langsam fahle, nicht blanke Niederschläge ab. Ausserdem sind noch empfohlen worden Lösungen mit ameisensaurem Natrium und

1) Berichte 14. 1627.
2) Berichte 21. 2898.
3) Amer. Chem. J. 12. 329. Berichte 1890. 601.
4) Berichte 1896. 1585. Z. f. Elektrochem. 1896. 151.
5) Z. f. anal. Chem. 28. 581.

Ameisensäure [Warwick[1])], alkalische und ammoniakalische Tartratlösungen [S. C. Schmucker[2]), Smith und Muhr[3])].

Die letztgenannten Methoden haben keine Vorteile vor der zuerst aufgeführten. Die in der Praxis wirklich zur Verwendung kommenden Methoden als Ersatz anderer gewichtsanalytischer oder titrimetrischer Methoden sind ausschliesslich die an erster Stelle beschriebenen mit freier Salpetersäure oder Schwefelsäure. Höchstens kommen für Trennungen noch die Methoden mit Cyankalium und überschüssigem Ammon in Betracht.

Was die Genauigkeit der Methoden zur Kupferabscheidung betrifft, so ist es eine erwiesene Thatsache, dass die Elektrolyse mindestens ebenso scharfe Resultate giebt, wie die besten analytischen Methoden. Auch Ungeübtere können mit der Elektrolyse leicht sehr genaue Resultate erzielen. Man pflegt die Niederschläge bis zur vierten Decimalstelle auszuwiegen. Differenzen von 0,001 g zwischen mehreren Bestimmungen können als Grenze der zulässigen Abweichungen angesehen werden.

Eisen.

Eisen gehört im Gegensatze zu Kupfer und den edlen Metallen zur Gruppe der Metalle, die aus einigermassen sauren Lösungen durch die für analytische Elektrolyse üblichen Stromverhältnisse nicht ausgeschieden werden können. Ammoniakalische und alkalische Lösungen sind deshalb für Eisen nicht verwendbar, weil Eisen durch Ammoniak und freies Alkali als Hydroxyd aus seinen Lösungen ausgefällt wird. In Frage kommen deshalb nur noch Neutralsalze, Doppelsalze und komplexe Verbindungen. Nun hat sich gezeigt, dass Neutralsalze keine vollständige Fällung ergeben, also für analytische Zwecke nicht geeignet sind. Eine der besten Methoden zur elektrolytischen Abscheidung des Eisens ist die Zersetzung des oxalsauren Ammondoppelsalzes [Parrodi und Mascazzini[4]), Classen und von Reiss[5])]. Man löst 1 g Ferrosulfat oder Ferroammonsulfat (Mohrsches Salz) in einer kleinen Menge Wasser, ebenso bringt man 5 bis 6 g Ammonoxalat in ca. 100 ccm Wasser durch Erwärmen in Lösung. Nun giebt man die Eisenoxydul-Lösung zur Ammonoxalat-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **1.** 285.
2) Journ. anal. u. appl. Chem. 1893. **7.** 252. J. anorg. Chem. **5.** 206.
3) Journ. anal. u. appl. Chem. 1891. **5.** 488. 1893. **7.** 189.
4) Gazz. Ital. 1879. B. 8.
5) Berichte 1881. **14.** 1622. 2771.

Lösung und rührt um, bis sich der entstehende Niederschlag gelöst hat. Setzt man umgekehrt die Eisenlösung zu dem Ammonoxalat, so scheidet sich Eisenoxydul-Oxalat ab, welches nur sehr schwierig wieder in Lösung gebracht werden kann. Diese Lösung, deren Volum ca. 150 ccm beträgt, wird elektrolysiert, wobei am vorteilhaftesten eine Stromdichte von 1,0 bis 1,5 Ampère, bei einer Spannung von 3,5 bis 4,5 Volt, gewählt wird. Die Elektrolyse kann bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden, oder indem man auf 50 Grad C. erwärmt, wodurch die Abscheidung eine Beschleunigung erfährt. Die Dauer der Ausscheidung der Eisenmenge aus obigem Salze erfordert mit 1 Ampère ca. 4 Stunden, mit 1,5 bis 2 Ampère $2^1/_2$ bis 3 Stunden. Ist reichlich Ammonoxalat vorhanden, so geht die Abscheidung glatt von statten. Man kann die Eisenelektrolyse auch mit schwachen Strömen, 0,3 bis 0,5 Ampère, betreiben und über Nacht gehen lassen. In diesem Falle ist aber zunächst die Ammonoxalatmenge zu vergrössern, und weiter ist zur Beendigung der Elektrolyse der Strom auf mindestens 1 Ampère zu erhöhen, um die letzten Reste Metall aus der Lösung zu entfernen. Beim Stromdurchgange zersetzt sich das Ammonoxalat, an der Anode entweicht Kohlensäure, in Lösung entsteht kohlensaures Ammon, die Lösung wird alkalisch, es scheiden sich Flocken von Eisenhydroxyd ab. Durch Anwendung einer reichlichen Menge Ammonoxalat lässt sich der Eintritt dieser Umsetzung ziemlich weit hinausschieben. Tritt dennoch eine Ausfällung von Eisenhydroxyd ein, so kann man dieses durch Zusatz von wenig Oxalsäure wieder in Lösung bringen. Es ist daher immer vorzuziehen, die Elektrolyse in nicht erwärmten Elektrolyten vorzunehmen mit Stromdichten von 1 bis 1,5 Ampère, da in heisser Lösung die Zersetzung des Ammonoxalates schneller vor sich geht. Zur Ermittelung, ob alles Eisen aus dem Elektrolyten durch die Elektrolyse entfernt ist, entnimmt man mit einem Glasröhrchen einige Tropfen, säuert etwas mit Salzsäure an und setzt einige Tropfen Rhodankaliumlösung hinzu. Eine Rötung zeigt das Vorhandensein von Eisen an. Diese Reaktion ist äusserst empfindlich. Ist alles Eisen niedergeschlagen, so giesst man die Flüssigkeit aus der Schale oder hebt die Mantelkathode aus der Flüssigkeit, spült einige Male mit Wasser, dann mit Alkohol nach und trocknet im Luftbade bei 100 Grad. Das ausgeschiedene Eisen muss eine blanke stahlgraue Farbe zeigen. In derselben Weise wie das Oxydulsalz können die Eisenoxydsalze behandelt werden; in diesem Falle ist es gleichgültig, ob die Ammonoxalat-Lösung zur Eisenlösung oder umgekehrt gegeben

wird. Bemerkt sei dabei noch der Farbenunterschied der komplexen Eisenoxalat-Doppelsalze gegenüber den einfachen Eisensalzen. Während bei letzteren die Oxydulsalze grünliche Lösungen geben, die Oxydsalze rotbraune, zeigt das Oxyddoppelsalz grüne Farbe, das Oxyduldoppelsalz rote. Bei der Elektrolyse des Oxydsalzes verändert sich daher während des Stromdurchganges die Farbe der Lösung von grün in rot, in farblos. Als Oxydsalz kann der Eisenalaun [$Fe_2(SO_4)_3 K_2 SO_4 + 24$ aq] oder auch das Eisenoxyd-Kaliumoxalat [$Fe_2(C_2 O_4)_3 3K_2 C_2 O_4 + 6$ aq] dienen, man kann aber auch das gewöhnliche wasserhaltige Eisenchlorid als Ausgangsmaterial wählen. Bei Verwendung des Doppeloxalates sind nämlich auch Chloride verwendbar, ohne dass die Resultate beeinflusst würden, nicht aber Nitrate, da letztere fast immer die Ausscheidung von Hydroxydflocken veranlassen. Liegen Nitrate vor, so wandelt man sie am besten in Sulfate um, verdampft die Hauptmenge der freien Säure und neutralisiert den Rest mit Ammoniak.

Ausser dem Oxalatdoppelsalz sind für die Elektrolyse des Eisens noch empfohlen und in Anwendung gebracht: Lösungen mit citronensauren- und weinsauren Alkalien [Smith[1])]. Man versetzt 1 g Ferrosulfat in Lösung mit 2 bis 3 g Ammoncitrat und einer geringen Menge freier Citronensäure und lässt einen Strom von 0,7 bis 1 Ampère Dichte einwirken[2]). Man erhält zwar einen blanken Niederschlag, derselbe lässt aber beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure deutlich Kohlenstoffteilchen erkennen, die sich namentlich bei grösseren Stromdichten im Eisen mit ausscheiden. Das Resultat fällt zu hoch aus. Nebenbei bemerkt geht die Abscheidung aus einer solchen Lösung nur sehr langsam von statten, so dass für obige Eisenmenge 6 bis 7 Stunden erforderlich sind. Lösungen mit weinsauren Alkalien verhalten sich ganz ebenso. Aus einer ammoniakalischen Tartratlösung ist ebenfalls eine vollständige Eisenausscheidung zu erzielen [Smith und Muhr[3])], der Niederschlag ist aber wieder kohlenstoffhaltig. Luckow[4]) elektrolysiert das Fluorammon-Doppelsalz. Weitere Vorschläge gehen dahin, Lösungen mit phosphorsaurem Natrium [Moore[5])] oder pyrophosphorsaurem Alkali [Brand[6])] zu versetzen. Diese

1) Americ. Chem. Journ. **10.** 330. Zeitschr. f. anal. Chem. **28.** 342.
2) v. Müller und Kiliani, Lehrbuch.
3) Journ. anal. u appl. Chem. 1891. **5.** 488. Chem. Ztg. Rep. 1891. 272.
4) Zeitschr. f. anal. Chem. **19.** 1.
5) Chem. News 1886. **53.** 209.
6) Zeitschr. f. anal Chem. **28.** 581.

Lösungen erfordern sehr hohe Spannungen, gehen sehr langsam vor sich, und geben keine besonders guten Niederschläge.

Als Methode, welche in einfacher und sicherer Weise Eisen aus seinen Lösungen abzuscheiden gestattet, ist nur die Doppeloxalatmethode zu empfehlen. Diese ist auch für Atomgewichts-Bestimmungen benutzt worden. Für die Technik hat die elektrolytische Eisenbestimmung weniger Bedeutung, da sie die so einfache Titration mit Permanganat nicht ersetzen kann. Die elektrolytische Ausscheidung von Eisen wird wohl auch zum Titerstellen von Kaliumpermanganat-Lösungen benutzt.

Nickel.

Nickel gehört ebenso wie Eisen zur Gruppe der Metalle, die durch den üblichen Strom von 1 bis 2 Ampère aus stark sauren Lösungen nicht gefällt werden. Aus Neutralsalz-Lösungen fällt Nickel nur unvollkommen, was sich aber durch Zusatz von wenig Essigsäure [Luckow [1])] oder andere Säuren vermeiden lässt [Riche [2]).] Als besonders bequem und elegant hat sich für die Ausscheidung des Nickels eine Lösung des Salzes mit freiem Ammoniak und Gegenwart von Ammonsulfat erwiesen [Gibbs [3]), Fresenius und Bergmann [4])]. Verwendbar sind Sulfat oder Chlorid des Nickels. Man löst 1 g Nickelsulfat in etwas Wasser und giebt hierzu eine Lösung von mindestens 5 g (bis 10 g) Ammonsulfat und 30 bis 40 ccm freies Ammoniak. Man kann bei Zimmertemperatur mit Stromdichten von 0,5 bis 1,5 Ampère, bei 2,8 bis 3,3 Volt Spannung, elektrolysieren, in ca. 2 Stunden ist die Ausfällung beendet. Erwärmt man den Elektrolyten auf 50 bis 60 Grad, so kann die Abscheidung, wenn man einen Strom von 1,5 Ampère Dichte (Spannung 3,4 bis 3,8 Volt) hindurchsendet, in 50 bis 60 Minuten beendet sein. Der ausgeschiedene Nickelüberzug ist glänzend blank und ähnelt dem gewalzten Platin. Dieser elektrolytisch erhaltene Überzug von Nickel ist ziemlich widerstandsfähig gegen den Angriff verdünnter Säuren.

Bei Verwendung dieser Methode kann wohl auch mehr Nickel in Lösung sich befinden, als oben angegeben, man hat aber darauf zu achten, dass freies Ammoniak immer im Überschuss bleibt. Bei

1) Zeitschr. f. anal. Chem. **19.** 1. 1880.
2) Ebendaselbst **21.** 116.
3) Ebendaselbst 1864. **3.** 334.
4) Ebendaselbst 1880. **19.** 320.

geringen Ammoniakmengen erzielt man missfarbige Niederschläge, und an der Anode zeigen sich Ansätze von schwarzem Nickeloxyd. Eine übergrosse Menge von Ammoniak verzögert allerdings etwas die Abscheidung. Das Metall setzt sich mit silbergrauer Farbe festhaftend an der Elektrode ab, auch grössere Mengen Metall sind so auf der Elektrode abscheidbar [Cl. Winkler[1])]. Die letzten Reste des Nickels lassen sich, ebenso wie beim Eisen, nur schwierig aus der Lösung zur Abscheidung bringen, man arbeitet daher am besten nicht mit Strömen unter 1 Ampère, oder verstärkt wenigstens, im Falle als schwächere Ströme benutzt worden sind, am Ende der Elektrolyse den Strom auf über 1 Ampère und leitet diesen noch $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde ein. Um sich zu überzeugen, ob alles Nickel aus der Lösung verschwunden ist, prüft man einige Tropfen des Elektrolyten durch Zusatz von wenig Tropfen einer Schwefelammon- oder Schwefelnatrium-Lösung. Eine entstehende Braunfärbung zeigt das Vorhandensein von Nickel an. Man kann ebensogut als Reagens Kaliumsulfokarbonat verwenden, welches durch rosenrote Färbung die Gegenwart von Nickel in der Lösung anzeigt. Ist festgestellt, dass alles Nickel niedergeschlagen ist, so wäscht man ohne Stromunterbrechung in der bei »Kupfer« angegebenen Weise aus. Die Elektrode mit dem Niederschlage wird mit Wasser und Alkohol, wie früher beschrieben, gewaschen und in der Wärme getrocknet. Wie schon angegeben, hat der Nickelniederschlag die bemerkenswerte Eigenschaft, sich nur äusserst langsam in Schwefel- oder Salzsäure zu lösen. Zur Entfernung des Metallüberzuges nimmt man daher am besten Salpetersäure. Diese eben angegebene Methode der Nickelfällung giebt immer gleichmässig schöne Resultate. Salpetersaure Salze wirken störend auf den Gang der Elektrolyse ein, sie sind deshalb vorher mit Schwefelsäure in Sulfate überzuführen.

Die sehr häufig aufgestellte Behauptung, dass bei der Abscheidung des Nickels Chloride bezw. das Vorhandensein von Chlorammonium ebenfalls nachteilig einwirken, hat F. Oettel[2]) widerlegt. Man erhält nämlich sehr brauchbare Metallniederschläge auch aus Chloridlösungen, wenn man dabei folgende Punkte berücksichtigt. Die Chlornickel-Lösung muss stark ammoniakalisch sein, es müssen mindestens 10 Proz. freies Ammoniak (0,92 spec. Gewicht) in der Flüssigkeit enthalten sein, wenn sich nicht an der Anode schwarzes Nickeloxyd abscheiden

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1894. B. 8.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. 1894. 1. 194.

soll. Ausserdem ist mindestens soviel Chlorammonium erforderlich, um das Doppelsalz Chlornickel-Chlorammon zu bilden; eine grössere Menge schadet nichts, kann aber einen Mangel an Ammoniak nur ausgleichen bei Anwendung von starken Stromdichten. Mangel an Ammoniak verlängert die Dauer der Ausscheidung und schliesst die Gefahr ein, dass das Nickel oxydhaltig ausfällt. Man löst 1 g Nickelchlorür, 2 bis 4 g Ammonchlorid in 100 ccm Wasser, setzt 40 ccm Ammoniak hinzu und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Stromdichte von 0,5 Ampère. Die Abscheidung der in dem Salze enthaltenen Nickelmenge ist in 4 bis 5 Stunden beendet. In dieser Lösung lassen sich auch grössere Nickelmengen festhaftend abscheiden, z. B. 1 g Nickel in 6 bis 7 Stunden unter den gleichen Verhältnissen mit 0,11 Ampère in 14 Stunden. Bei der Verwendung eines Bleches als Kathode benutzt Oettel bei der Nickelabscheidung eine gabelförmige Anode, um auf beiden Seiten der in der Mitte der Gabel befindlichen Kathode gleiche Stromdichte zu bekommen. Diese Anordnung der Elektroden empfiehlt sich auch für andere Elektrolysen, wenn das Metall auf einer ebenen Blechelektrode abgeschieden werden soll. Vorhandene Nitrate stören ebenfalls den Gang der Ausscheidung.

Sehr leicht erhält man auch einen guten Nickelniederschlag aus der Lösung des Nickel-Ammonoxalat-Doppelsalzes [Classen und v. Reiss[1]), Classen[2])]. Man löst genau wie bei »Eisen« angegeben, 1 g Nickelsulfat in Wasser, giebt hierzu eine Lösung von 5 bis 6 g Ammonoxalat, bringt das Volum der Flüssigkeit auf ca. 150 ccm und elektrolysiert mit Stromdichten von 1 Ampère. Nimmt man die Fällung in der Wärme vor bei 50 bis 60 Grad C., so beträgt die Spannung 2,8 bis 3,3 Volt, die Dauer der Ausscheidung 4 Stunden; bei gewöhnlicher Temperatur 3,5 bis 4,2 Volt, und die Dauer 5 bis 6 Stunden. Verwendet man schwächere Ströme, so ist das ohne Schaden für die Güte des Niederschlages angängig, zum Schluss der Ausscheidung muss aber der Strom auf 1 Ampère oder höher verstärkt werden, um die letzten Reste des Metalles aus der Lösung zu entfernen. Das erhaltene Nickel ist blank, stahlgrau, mit einem Stich ins Rötliche. Ein Auswaschen ohne Stromunterbrechung ist bei dieser Methode nicht nötig.

Ebenso wie hier Neutralsalz-Lösungen mit oxalsaurem Alkali versetzt wurden und brauchbare Abscheidungen ergeben, hat man

1) Berichte 1881. **14.** 1622.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. 1894. **1.** 280. Ber. **27.** 2072.

auch in Vorschlag gebracht, die Elektrolyse aus Nickelsalz-Lösungen vorzunehmen, die mit weinsauren, citronensauren oder essigsauren Alkalien versetzt sind [Luckow[1]), Wrightson[2]), Ohl[3]), Schweder[4]), Smith und Muhr[5])]. Die Niederschläge sind wohl gut metallisch zu erhalten, aber die citronen- und weinsauren Lösungen geben Veranlassung dazu, dass sich wie beim Eisen, kohlenstoffhaltiges Metall abscheidet. Ferner soll sich eine Lösung mit überschüssigem Cyankalium zum Zwecke der Nickelfällung als brauchbar erweisen [Ohl[6]), Schweder[4]), Wrightson[2]), Luckow[7])]. Verfasser hat jedoch unter den verschiedensten Bedingungen nur dunkelgefärbte nicht festhaftende Abscheidungen erhalten. Brauchbare Abscheidungen erhält man auch aus Nickellösungen, die mit Ammoniumkarbonat versetzt sind [von Foregger[8])]. Man löst 1 g Nickelsulfat und ungefähr 15 g Ammoniumkarbonat in ca. 150 ccm Wasser. Nach dem Erwärmen der Lösung auf 50 bis 60 Grad wird die Zersetzung der Lösung mit Strömen von 1 bis 1,5 Ampère vorgenommen. Die Spannung beträgt 3,5 bis 4 Volt. In $1^1/_2$ Stunden ist die vollständige Ausscheidung in der für Nickel bekannten glänzenden metallischen Form beendet.

Eine Nickellösung, die nur mit Ammoniak (10 ccm) versetzt ist, giebt mit Strömen von 0,1 bis 0,5 Ampère ohne Erwärmen brauchbare Niederschläge.

Ebenso verhält sich eine Lösung mit überschüssiger Pyrophosphorsäure und Zusatz von Ammonkarbonat. Die Lösung von Nickelsulfat wird mit 25 ccm Ammoniak und 25 ccm einer gesättigten Natriumpyrophosphat-Lösung versetzt, und bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme elektrolysiert. Mit einem Strom von 0,3 bis 0,5 Ampère dauert die Ausscheidung 16 Stunden, mit 0,5 bis 0,8 Ampère 9 Stunden. Es sind wohl auch stärkere Ströme verwendbar. Der Niederschlag ist schön, geht aber verhältnismässig zu langsam von statten, die Lösung neigt dazu, Nickeloxyd an der Anode abzusetzen.

---

1) Dingl. Polyt. Journ. **117.** 225.
2) Zeitschr. f. anal. Chem. **15.** 300.
3) Ebendaselbst. **18.** 523.
4) Ebendaselbst. **16.** 344.
5) Journ. appl. Chem. 1891. **5.** 488 und 1893 **7.** 189.
6) Zeitschr. f. anal. Chem. **17.** 215.
7) Zeitschr. f. anal. Chem. **19.** 1.
8) Diss. 1896. Bern.

Die in der Technik sehr häufig und ausschliesslich verwendete Methode ist die zuerst angeführte Methode mit Ammoniak und Ammonsulfat. Trotzdem können auch die Methoden mit Ammonchlorid, Ammonkarbonat und Ammonoxalat sehr gut gelegentlich Verwendung finden.

Kobalt.

Kobalt ist in seinen meisten Eigenschaften dem Nickel so ähnlich, dass dieselben Methoden, welche bei der Nickelbestimmung sich als brauchbar erwiesen haben, auch für Kobalt verwendbar sind. Meist gelten auch die von den Autoren für Nickel gemachten Vorschläge gleichzeitig für Kobalt.

Zur Kobaltbestimmung löst man am besten, ähnlich wie bei Nickel, 1 g Kobaltsulfat und 5 g Ammonsulfat in 100 bis 120 ccm Wasser und giebt 30 bis 40 ccm Ammoniak hinzu, hierauf elektrolysiert man mit Stromdichten von 0,5 bis 1,5 Ampère bei gewöhnlicher Temperatur oder nachdem man den Elektrolyt auf 50 bis 60 Grad erhitzt hat. Spannung und Dauer des Versuches sind fast genau dieselben wie bei Nickel (2 bis 3 Stunden). Zur Ermittelung der Beendigung dienen ebenfalls Schwefelammon oder Kaliumsulfokarbonat. Auch wird das Auswaschen, wie bei Nickel angegeben, ohne Stromunterbrechung vorgenommen. Salpetersaure Salze wirken auf die Ausscheidung störend ein. Dagegen gilt von der Verwendung des Chlorides mit Chlorammonium dasselbe, was bei Nickel über diese Methode gesagt ist; nur scheidet sich Kobalt im allgemeinen schwieriger ab als Nickel, hier muss die Chlorammoniummenge mindestens das Vierfache des vorhandenen Metalles, das freie Ammoniak ein Fünftel des Flüssigkeitsvolumens ausmachen. Mit grösseren Mengen Ammoniak verläuft die Elektrolyse rascher als mit wenig Ammoniak. Es wird also eine Lösung, welche 1 g Kobaltchlorid, 5 g Chlorammonium und 30 ccm Ammoniak enthält, auf 150 ccm verdünnt und mit einer Stromdichte von 1,5 Ampère elektrolysiert. Nach ungefähr 5 bis 6 Stunden ist die Ausscheidung beendet. Im allgemeinen lassen sich die letzten Reste des Kobalts noch schwieriger aus der Lösung entfernen, wie die des Nickels.

Die Oxalatmethode giebt für Kobalt dieselben günstigen Resultate wie mit Nickel. Die Farbe des Kobaltniederschlages weicht ein wenig von der des Nickels ab, der Niederschlag ist aber ebenso blank und glänzend. Die Abscheidung aus einer solchen Lösung (1 g Kobaltsulfat, 5 bis 6 g Ammonoxalat, 150 ccm Wasser) geht

bei erhöhter Temperatur (50 bis 60 Grad) schneller vor sich und ist in 4 Stunden beendigt, bei gewöhnlicher Temperatur sind dazu 6 bis 7 Stunden erforderlich. Die Spannung beträgt bei gewöhnlicher Temperatur 3,8 bis 4,2 Volt, beim Erwärmen 3,2 bis 3,8 Volt. Bei Benutzung schwacher Ströme ist eine Erhöhung der Stromstärke am Ende der Elektrolyse zur Entfernung der letzten Reste des Metalles unbedingt nötig.

Auch für Kobalt ist die Methode mit Ammoniumkarbonat in Vorschlag gebracht worden [v. Foregger[1]], dieselbe ergiebt quantitativ genaue Resultate, der Niederschlag ist aber nicht so glänzend als wie bei dem Verfahren mit Ammonsulfat und Ammoniak. Man verfährt in der Weise, dass man 1 g Kobaltsulfat und 15 g Ammoniumkarbonat löst, mit einigen Kubikcentimetern Ammoniak versetzt, auf 150 ccm verdünnt, auf 50 bis 60 Grad erwärmt und mit Stromdichten von 1 Ampère elektrolysiert. Die Spannung beträgt 3,7 bis 3,9 Volt, die Dauer der Ausscheidung $2^1/_2$ bis $3^1/_2$ Stunden.

Aus Lösungen, die mit einem Überschuss von Cyankalium versetzt sind, ist eine quantitative Abscheidung ebensowenig wie beim Nickel zu erzielen, manchmal tritt eine Kobaltoxydabscheidung an der Anode ein.

Von Kobalt gilt für die Benutzung der Lösung mit pyrophosphorsauren Alkalien dasselbe wie bei Nickel. Die mit 3 g pyrophosphorsaurem Natrium und 100 g Ammoniak versetzte Kobaltlösung erfordert für die Abscheidung von 0,1 bis 0,2 Metall 7 Stunden, geht also zu langsam vor sich.

In der Praxis ist ebenfalls die zuerst angegebene Methode mit Ammonsulfat und Ammoniak allein in Verwendung, doch auch hier gilt für einige der anderen Methoden das beim Nickel Gesagte.

Sind Kobalt und Nickel gleichzeitig vorhanden, so werden dieselben auch nach allen den angeführten Methoden gleichzeitig ausgefällt.

Zink.

Zink gehört nach seiner Stellung in der absoluten Spannungsreihe und mithin auch in Bezug auf seine Ausfällbarkeit aus Lösungen zu derselben Gruppe wie Nickel, Eisen, Kobalt, d. h. eine quantitative Ausfällung aus Lösungen, deren Gehalt an freier Säure einige Prozente übersteigt, ist bei den üblichen Stromstärken nicht möglich. Zink verhält sich in vielen Beziehungen ähnlich wie die drei eben ge-

1) Diss. 1896. Bern.

nannten Metalle, zeigt aber, abweichend von jenen, eine besondere Neigung zu nicht kompakten schwammigen Ausscheidungen. Solche nichtmetallische schwammige Niederschläge ergiebt meist die Elektrolyse von neutralen Salzlösungen; diesen Übelstand versucht man zu umgehen durch Zusatz einer geringen Menge freier Säure, z. B. Essigsäure [Reinhard und Ihle[1])], oder durch Zusatz von Natriumacetat [Luckow l. c., Parrodi und Mascazzini[2]), Riche[3]), Millot[4]), Reinhard und Ihle[1]), Rüdorff[5])], was aber auch nicht sicher zum Ziele führt. Vorausgeschickt muss hier werden, dass die elektrolytische Abscheidung des Zinkes, in der üblichen Weise auf Platinelektroden vorgenommen, zu Unzuträglichkeiten führt, indem beim Auflösen des getrockneten und gewogenen Zinkniederschlages in der Regel unter der ganzen Fläche des Niederschlages, oder wenigstens an den Rändern ein schwarzer pulveriger Beschlag übrig bleibt, der weder in heisser Salzsäure noch in Salpetersäure löslich ist. Dieser schwarze Rand besteht nach Vortmann[6]) aus fein zerteiltem Platin und ist nur durch mechanisches Reiben mit Sand, nicht gerade zum Vorteil der Platinelektrode, zu entfernen. Man überzieht deshalb vor dem Gebrauche die Elektrode (d. h. natürlich nur die Kathode) mit einer Schicht eines anderen Metalles, wozu am häufigsten Kupfer, Silber oder Zinn Verwendung finden. Die bei »Kupfer« angegebene Methode mit Salpetersäure eignet sich besonders gut für diesen Zweck. Man lässt den Strom nur einige Minuten einwirken, wäscht, trocknet und wägt die Elektrode. Bei der nachfolgenden Elektrolyse des Zinksalzes werden nun durch Entwickelung von Gasblasen kleine Flüssigkeitströpfchen umhergeschleudert, kommen auch auf den überstehenden Rand des Überzuges und oxydieren oder lösen denselben (wenigstens bei Kupfer), was zu Ungenauigkeiten der Resultate Veranlassung giebt. Man macht deshalb zweckmässig den Überzug auf Schale oder Mantel nur um eine Kleinigkeit höher als nachher der Flüssigkeitsspiegel zu stehen kommt. Am einfachsten erreicht man das dadurch, dass man das Volum der zu elektrolysierenden Zinklösung bestimmt, und dann die Kupfer- oder Silberlösung auf ein um 5 bis 10 ccm grösseres

---

1) Journ. f. prakt. Chem. 24. 195.
2) Gazz. chim. Ital. 1877. IV. V. 222. Berichte 10. 1098.
3) Compt. rend. 85. 226. Zeitschr. f. anal. Chem. 17. 218.
4) Bull. de la Soc. chim. 37. 339. 1882.
5) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892. 179.
6) Berichte 24. 2753.

Volum bringt und elektrolysiert. Um die Herstellung des Überzuges zu vermeiden, sind auch Nickelschalen zur Verwendung gekommen, dieselben werden natürlich beim Lösen des Zinkes ebenfalls angegriffen.

Der Zinkniederschlag aus beliebiger Lösung muss, wenn er für analytische Zwecke tauglich sein soll, sich in hell graublauer Farbe und festhaftend abscheiden. Dunkle Niederschläge sind mit Misstrauen zu betrachten, ganz oder teilweise schwammige aber stets als unbrauchbar zu verwerfen. Am Anfang der Elektrolyse erhält man aus den meisten Lösungen den gewünschten Niederschlag, aber nur wenige sind es, die auch bei längerer Dauer absolut zuverlässige Resultate ergeben.

Zu letzteren gehört vornehmlich die Lösung des Doppelcyanids [Luckow[1]), Beilstein und Jawein[2]), Millot[3])]. Zur Ausführung der Elektrolyse der Zinkcyankalium-Lösung löst man 1 g Zinksulfat in wenig Wasser (bei Verwendung anderer Salze mit freier Säure ist letztere vorher mit Natronlauge zu neutralisieren oder mit schwachem Alkaliüberschusse zu versetzen) und giebt hierzu kleine Mengen von einer Lösung reinen Cyankaliums so lange, bis der entstandene Niederschlag von Cyanzink sich im Überschuss des Cyankaliums zum Doppelsalz wieder aufgelöst hat. Die klare, farblose Lösung verdünnt man auf 150 ccm. Diese Lösung lässt sich nun sowohl mit starken wie mit schwachen Strömen, erwärmt oder bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysieren, und giebt immer, ohne jede Beaufsichtigung, schöne gleichmässige, hellblaue Niederschläge, die fest an der Elektrode haften. Bei einer Stromdichte von 0,5 Ampère beträgt die Spannung bei Zimmertemperatur 5,8 Volt, dieselbe sinkt aber während der Elektrolyse, da sich der Elektrolyt beim Stromdurchgange erwärmt; in 2 bis $2^1/_2$ Stunden ist die Ausscheidung beendet. Erwärmt man auf 50 Grad C., so beträgt die Spannung 5 Volt, und die Ausscheidung dauert bei derselben Stromdichte nur 2 Stunden. Man kann aber auch mit Stromdichten von 1 Ampère arbeiten, ohne dass die Güte des Niederschlages gefährdet wird. Bei 50 bis 60 Grad und 5 bis 5,2 Volt Spannung ist alles Zink in $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ Stunden ausgeschieden. Diese Cyankalium-Methode eignet sich aber auch dazu, die Ausfällung über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur mit ganz schwachen Strömen vorzunehmen.

1) Zeitschr. f. anal. Chem. **19.** 1.

2) Berichte **12.** 446.

3) Bull. de la Soc. chim. 1882. **37.** 339.

Zur Erkennung des Endpunktes der Abscheidung dient bei den Zinksalz-Lösungen die Reaktion mit Ferrocyankalium, wodurch beim Vorhandensein von Zink ein weisser, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag bezw. Trübung von Ferrocyanzink entsteht. Im Falle als die cyankaliumhaltige Flüssigkeit geprüft werden soll, zersetzt man die herausgenommene Probe (unter dem Abzug! Vorsicht!) mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und versetzt dann die erwärmte Flüssigkeit mit Ferrocyankalium. Für einige Lösungen, die man aber erst ammoniakalisch macht, oder die es schon sind, kann auch Schwefelnatrium oder Schwefelammon als Reagens zur Endbestimmung verwendet werden. Es fällt weisses Schwefelzink.

Nach beendeter Ausfällung hebt man den Konus aus der Flüssigkeit oder wäscht die Schale aus, ohne den Strom zu unterbrechen, und behandelt den Zinkniederschlag, wie die vorher beschriebenen Metalle, mit Wasser und Alkohol und trocknet im Luftbade bei 100 bis 110 Grad. Der Niederschlag muss, wie schon erwähnt, von hellgrau-blauer Farbe sein.

Eine andere Verbindungsform, aus der das Zink sich unter Umständen in brauchbarer Form abscheiden lässt, ist das Doppeloxalat [Reinhardt und Ihle[1]), Classen und v. Reiss[2])]. Zur Bildung des Doppeloxalates löst man 1 g Zinksulfat in Wasser und setzt hierzu eine Lösung von 4 g Ammonoxalat, der entstehende Niederschlag von Zinkoxalat löst sich im Überschuss des Ammonoxalates wieder auf, ein grosser Teil des Ammonoxalates bleibt im Überschuss. Elektrolysiert man eine solche neutrale Lösung mit Stromdichten von 0,5 Ampère bei gewöhnlicher Temperatur (Spannung 3,8 bis 4,1 Volt), so ist die Ausscheidung in ca. 4 Stunden beendet. Bei kleineren Zinkmengen und Stromdichten, die nicht 0,5 Ampère überschreiten, ist unter Umständen eine blanke Abscheidung zu erzielen, schwammige Niederschläge sind aber nicht ausgeschlossen. Dasselbe gilt von der Zersetzung des Kaliumoxalat-Doppelsalzes (1 g Zinksulfat, 4 g Kaliumoxalat) mit Zusatz von Kaliumsulfat (3 g Kaliumsulfat) [Reinhardt und Ihle[1]), v. Miller und Kiliani[3])]; die besten Stromverhältnisse sind hier 0,3 Ampère, 3,9 bis 4,2 Volt Spannung und Zimmertemperatur, die Dauer der Ausscheidung beträgt 3 bis 4 Stunden. — Um aus der Lösung der Doppel-

1) Journ. f. prakt. Chem. 24. 195.

2) Ber. 1881. 14. 1630.

3) Quant. Analyse.

oxalate mit Sicherheit brauchbare Abscheidungen zu erhalten, hat es sich als unbedingt nötig erwiesen, den Elektrolyten während der Elektrolyse mit wenig freier organischer Säure sauer zu halten [Classen[1]]. Es ist dabei gleichgültig, ob Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure zum Ansäuern verwendet wird. Man stellt sich am zweckmässigsten eine ungefähr 5 proz. Lösung von Weinsäure her, die weniger leicht zersetzt wird als Oxalsäure, und giebt zu neutraler Zinkammonoxalat-Lösung von der vorher angegebenen Konzentration, gleich am Anfang der Elektrolyse 1 bis 2 ccm. Während des Stromdurchganges setzt man von Zeit zu Zeit kleine Mengen nach und überzeugt sich mit Lackmuspapier, dass der Elektrolyt immer sauer reagiert. Ein zu grosser Zusatz freier Säure verlangsamt oder verhindert die Fällung. Auf diese Weise erzielt man sehr dichte blanke Abscheidungen, nur erfordert die Elektrolyse während der Ausfällung einige Aufmerksamkeit. Die Zinkammonoxalat-Lösung erwärmt man am besten auf 50 bis 60 Grad und elektrolysiert mit 0,5 Ampère, bei 3,5 bis 4 Volt Spannung, oder mit 1 Ampère, Spannung 4,7 bis 4,8 Volt, die Dauer beträgt 2 bezüglich $1^1/_2$ Stunden. Der Niederschlag ist von hellblaugrauer Farbe. Wird dagegen die Elektrolyse infolge Mangels an freier Säure alkalisch, so tritt fast immer die Bildung des grauen Zinkschwammes auf. In diesem Falle, wenn Weinsäure zum Ansäuern benutzt worden ist, lässt sich Ferrocyankalium als Reagens zum Nachweis der letzten Spuren Zink nicht gebrauchen. Man wäscht ohne Stromunterbrechung aus.

Brauchbare Niederschläge erhält man auch dann, wenn man anstatt des Zusatzes von oxalsaurem Ammon milchsaures Ammon und etwas freie Milchsäure zusetzt [Jordis[2]]. Man löst zu diesem Zwecke 1 g Zinksulfat, 2 g Ammoniumsulfat, 6 g milchsaures Ammon in ca. 150 ccm Wasser und versetzt mit 10 Tropfen Milchsäure. Die Stromdichte bei der Elektrolyse kann zwischen 0,5 bis 1 Ampère schwanken. Verwendet man Ströme von 1 Ampère zur Zersetzung der auf 50 bis 60 Grad erwärmten Lösung, so ist die Fällung in $1^1/_2$ Stunden beendet. Die Spannung beträgt dabei 3,8 bis 4,5 Volt. Der Zinkniederschlag ist ebenfalls hellblau.

Wollte man nun aus dem sonst ähnlichen Verhalten des Zinkes mit Nickel und Kobalt folgern, dass auch eine Zinkammonsulfat-

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 1894. 1. 280.

2) Ebendaselbst. 1895. 2. 656.

Doppelsalzlösung mit viel freiem Ammoniak sehr günstige Resultate ergeben müsste, so würde das ein Irrtum sein. Eine Lösung von 1 g Zinksulfat und 6 g Ammonsulfat mit ganz wenig freiem Ammoniak giebt bei schwachen Strömen unter Umständen blanke Niederschläge; aus neutralen Lösungen von Zinkammonsulfat lässt sich in einer Stunde alles Zink aus 1 g Zinksulfat mit Stromdichten von 0,3 bis 0,5 Ampère (3 bis 4 Volt) in meist brauchbarer Form ausscheiden, nicht selten jedoch wird der Niederschlag etwas schwammig.

Im allgemeinen vermehren Chloride und Ammoniak die Neigung zur Bildung von Schwamm.

In Vorschlag gebracht sind weiter noch Zinksulfat-Lösungen, die mit Natrium- oder Ammoniumacetat und freier Essigsäure oder Citronensäure versetzt sind [Riche[1]), Rüdorff[2]), Parrodi und Mascazzini[3])]. 1 g Zinksulfat und 3 g essigsaures Natrium werden unter Zusatz von 20 Tropfen Essigsäure in Lösung gebracht. Die nötige Spannung bei der Elektrolyse beträgt 5,9 bis 6,3 Volt bei gewöhnlicher Temperatur, wenn ein Strom von 0,5 Ampère verwendet werden soll. Die Abscheidung ist anfangs blank, später aber schwammig; dagegen wurde mit schwächeren Strömen von 0,2 bis 0,3 Ampère in ca. 8 Stunden ein brauchbarer Niederschlag erzielt. Elektrolysiert man dagegen dieselbe Lösung bei einer Temperatur von 50 bis 60 Grad mit 0,5 Ampère, so beträgt die Spannung nur 4,8 bis 5,2 Volt, und in $^3/_4$ bis 1 Stunde ist das Zink als heller, bläulich-weisser Niederschlag abgeschieden. Zusatz von zu wenig Essigsäure (die auch während der Elektrolyse tropfenweise zugesetzt werden kann), vergrössert die Neigung zur schwammigen Abscheidung, zu viel Säure verlangsamt die Abscheidung. Man wäscht ohne Stromunterbrechung aus. Ganz in derselben Weise verläuft die Elektrolyse, wenn der Zinksalz-Lösung anstatt des Natriumacetates Ammonacetat zugesetzt wird. Die 1 g Zinksulfat enthaltende Lösung übersättigt man mit Ammoniak, bis sich der entstehende Niederschlag wieder gelöst hat, und fügt so viel Essigsäure hinzu, bis schwach saure Reaktion eintritt. Ein Strom von 0,5 Ampère scheidet bei 3,5 bis 4 Volt Spannung aus dieser, auf 50 bis 60 Grad erwärmten Flüssigkeit in ungefähr einer Stunde alles Zink festhaftend und in gewünschter, heller Beschaffenheit ab.

---

1) Compt. rend. 85. 226. Zeitschr. f. anal. Chem. 17. 208.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892. 179.

3) Gazz. chim. Ital. 1877. IV. V. 222. Ber. 10. 1098.

Auch weinsaure Alkalien sind als Zusatz für die zu elektrolysierenden Zinklösungen empfohlen worden [Vortmann[1]]. Die Zinksulfat-Lösung wird mit 5 bis 6 g Seignettesalz und 2,0 bis 2,5 g Ätznatron versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur mit 0,4 bis 0,7 Ampère elektrolysiert. In 2 bis 3 Stunden ist die Ausscheidung beendet, wobei ein Niederschlag von guter Beschaffenheit resultiert.

Versetzt man eine Zinklösung mit überschüssiger Natronlauge, so entsteht eine Natriumzinkat-Lösung, die ebenfalls zur elektrolytischen Zersetzung Verwendung gefunden hat [Millot[2], Kiliani, v. Foregger[3]]. Diese Form der Lösung giebt nicht in allen Fällen einen blanken Niederschlag. Eine brauchbare Fällung erhält man, wenn man 1 g Zinksulfat mit 2,5 bis 4 g Ätznatron versetzt, die Zinkatlösung verdünnt, auf 40 bis 50 Grad erwärmt und mit Strömen von 0,7 bis 1,5 Ampère elektrolysiert. Die Spannung beläuft sich auf 3,9 bis 4,5 Volt. In 2 Stunden ist die vollständige Ausscheidung erreicht. Je mehr Ätznatronlauge vorhanden ist, desto besser wird die Beschaffenheit des Niederschlages.

Lösungen mit Zusatz von Kochsalz oder Ammoniumchlorid geben unter Umständen gute Ausscheidungen, finden aber wegen der unangenehmen Eigenschaften des sich entwickelnden Chlors keine Verwendung. Dasselbe gilt von einer Lösung, die nur freies Ammoniak (10 ccm) enthält (0,1 bis 0,3 Ampère, 5 bis 6 Stunden). Ausserdem sind noch Zusätze von Ammonphosphat [Moore[4]] oder Natriumpyrophosphat und Ammonkarbonat [Brand[5]] in Vorschlag gebracht worden. Die Lösungen geben selten blanke Abscheidungen.

Zink hat ebenso wie Eisen und Nickel die unangenehme Eigenschaft, dass die letzten Reste des Metalles sich sehr schwierig aus der Lösung entfernen lassen, man muss also zum Schluss, wenn angängig, erhöhte Stromdichten anwenden, oder den Strom noch ziemlich lange Zeit einwirken lassen.

In der Technik wird die elektrolytische Zinkbestimmung wenig oder nicht angewendet, wenigstens nicht da, wo grosse Mengen Zinkanalysen gleichzeitig auszuführen sind. Damit ist aber nicht gesagt, dass sich die elektrolytische Zinkbestimmung nicht für Einzelfälle

1) Monatsh. f. Chem. 1893. **14.** 546.
2) Bull. de la Soc. chim. **37.** 339. 1882.
3) Diss. Bern. 1896
4) Chem. News. 1886. **53.** 209.
5) Zeitschr. f. anal. Chem. **28.** 581.

ganz gut eignet. In diesem Falle ist die Benutzung der zuerst angeführten Methoden zu empfehlen, die mit Sicherheit gute Niederschläge ergeben und gestatten, starke Ströme anzuwenden.

Kadmium.

Dem Zink sehr nahe in elektrischer Beziehung und auch sonst in manchen Eigenschaften steht das Kadmium. Es fällt ebenso wie Zink, Eisen, Nickel, nicht aus stark saurer Lösung und ähnelt dem Zink ganz besonders darin, dass es ebenso oder noch mehr dazu neigt, sich nicht in dichter, festhaftender Form abzuscheiden. $1^1/_2$ bis 2 Proz. einer Mineralsäure verhindern die Abscheidung vollständig. Es gelingt nur aus relativ wenigen Lösungen, silberartig glänzende blanke Niederschläge von immer derselben Güte zu erhalten; ausserdem ist die Menge des Metalles, die sich in solcher brauchbarer Beschaffenheit abscheidet, meist sehr beschränkt. Aus diesen Gründen ist es bei Kadmium ganz besonders nötig, darauf zu achten, dass die Elektroden peinlich sauber sind (durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat oder Kochen mit Säuren zu erreichen), und dass die zur Elektrolyse gewählte Form der Elektroden einigermassen die Garantie bietet, auf allen Stellen der Kathode praktisch die gleiche Stromdichte herstellen zu können.

Eine der besten Abscheidungen erhält man bei der Elektrolyse des Cyankalium-Doppelsalzes [Beilstein und Jawein[1]), Wallace und Smith[2])]. Die Elektrolyse wird ganz ähnlich ausgeführt wie die des Zinkes. Man löst 0,5 g Kadmiumsulfat in Wasser und versetzt so lange mit einer Lösung möglichst reinen Cyankaliums, bis der entstandene Niederschlag von Cyankadmium sich wieder auflöst. Die auf 150 ccm verdünnte Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 0,5 Ampère und 4,75 bis 5 Volt elektrolysiert. Zur Ausscheidung sind 6 bis 7 Stunden nötig. In der Lösung muss am besten ein Überschuss von Cyankalium vorhanden sein, andernfalls bekommt das Metall Neigung zur Schwammbildung.

Die Prüfung, ob die Elektrolyse beendigt ist, geschieht mit Schwefelwasserstoff in schwach saurer Lösung, wobei ein gelber Niederschlag oder wenigstens eine gelbe Färbung auftritt. Im vorliegenden Falle muss man erst das Cyankalium der Lösung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (unter dem Abzug!) zersetzen,

1) Berichte 1879. 12. 446.

2) Ebendaselbst. 1892. 25. 779.

worauf man wieder annähernd neutralisiert und erst dann Schwefelwasserstoff einleitet.

Bei der Zersetzung von Neutralsalz-Lösungen sind wohl auch mitunter gute Niederschläge zu erhalten, aber auch hier hat die Praxis gezeigt, dass die Metallniederschläge eher dichter ausfallen und weniger zum Schwamm neigen, wenn man der Lösung während der Dauer des Stromdurchganges etwas freie Säure: Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure [Luckow[1]), Smith[2])] oder Ameisensäure [Warwick[3])] zusetzt. Die Lösung von 0,3 g Kadmiumsulfat in 150 ccm Wasser mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, wird auf 70 bis 80 Grad C. erwärmt und bei dieser Temperatur durch Ströme von 0,6 bis 1 Ampère zersetzt. Die Spannung schwankt je nach den zugesetzten Säuremengen zwischen 2,5 bis 5 Volt. Die Ausscheidung dauert 3 Stunden. Der Niederschlag ist silberweiss.

Auch die Lösung von 0,3 g Kadmiumsulfat mit freier Essigsäure versetzt, giebt mit Strömen von 0,1 bis 0,4 Ampère bei 4,5 bis 7,5 Volt eine blanke Ausscheidung, diese setzt sich in kleinen Krystallblättchen ab, die jedoch nicht sehr fest an der Elektrodenwand haften [Heydenreich[4])].

Die Verwendung ammoniakalischer Lösungen ist nicht zu empfehlen; auch bei Zusatz von Ammonsulfat scheidet sich das Metall meist als Schwamm ab.

Zur Abscheidung des Kadmiums eignet sich ebenso wie bei Zink die Zersetzung des Kadmiumammonoxalat-Doppelsalzes [Classen und v. Reiss[5])]. Eine Lösung, bestehend aus 0,3 g Kadmiumsulfat und 8 bis 10 g Ammonoxalat lässt sich in der Wärme mit Strömen von 0,6 Ampère bei 2,7 bis 3,4 Volt Spannung in ca. 2 Stunden vom Kadmium befreien. Das Metall scheidet sich in blanker, festhaftender Form aus. Ebenso wie beim Zink zeigt die Beobachtung, dass ein Zusatz von wenig freier Säure den Niederschlag dichter macht und auch bei hohen Stromdichten die Schwammbildung leicht verhindert. Man stellt sich also den oben angegebenen Elektrolyten wieder her, setzt aber während des Stromdurchganges der heissen Lösung wenige Kubikcentimeter einer Oxalsäure-Lösung zu, so dass immer etwas freie Säure vorherrscht. An Stelle der Oxalsäure

---

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 19. 1.

2) Chem. J. 10. 330. Zeitschr. f. anal. Chem. 28. 342.

3) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1. 285.

4) Zeitschr. f. Elektrochem. 1896. 3. 151.

5) Berichte 1881. 14. 1622.

kann ebensogut die weniger leicht zersetzliche Weinsäure Verwendung finden. Die Stromdichten können dann ohne Schaden für den Niederschlag zwischen 0,5 bis 1,5 Ampère schwanken. Bei 0,6 bis 0,7 Ampère, 70 Grad C., beträgt die Spannung 2,7 bis 3,2 Volt, bei 1 Ampère 2,75 bis 3,3 Volt, die Dauer der Ausscheidung $3^1/_2$ bezw. 3 Stunden. Bei Benutzung von Weinsäure zum Sauerhalten liegt die Spannung etwas höher, 3 bis 3,4 Volt, und die Abscheidung verläuft etwas langsamer, dafür ist aber die erforderliche Beaufsichtigung weniger streng.

Auch die bei Zink üblichen Verfahren, das Metall aus Lösungen zu fällen, die mit essigsaurem Natrium und etwas freier Essigsäure versetzt sind, sind für Kadmium in Vorschlag gebracht [v. Miller und Kiliani[1])]. Man löst 0,5 g Kadmiumsulfat, ebenso 3 g Natriumacetat, mischt beide Lösungen, setzt etwas freie Essigsäure hinzu und elektrolysiert nach dem Verdünnen und einer Erwärmung auf 50 Grad mit Strömen von 0,02 bis 0,07 Ampère. Zur Ausscheidung ist eine Dauer von 5 bis 8 Stunden erforderlich. Die Stromdichten, die angewandt werden dürfen, sind für praktische Zwecke zu gering, ausserdem neigen die Abscheidungen nach den Erfahrungen des Verfassers immer zur Schwammbildung.

Aus Lösungen des Kadmiums, die mit phosphorsaurem Natrium und Phosphorsäure versetzt sind [Moore[2])], fällt das Metall in nicht metallischer, zur quantitativen Bestimmung ungeeigneter Form. Fällt man dagegen das Kadmium aus seinen Lösungen durch pyrophosphorsaures Natrium und löst den Niederschlag im Überschuss von Ammoniak, so lässt sich aus dieser Lösung mit schwachen Strömen von 0,1 bis 0,3 Ampère wohl ein brauchbarer Niederschlag erzielen.

Auch Doppelsalze mit ameisensaurem [Warwick[3])] und weinsaurem Alkali [Smith und Moore[4])], sind in Vorschlag gebracht. Diese Methoden werden aber, wie die andern zuletzt angeführten, kaum praktische Bedeutung gewinnen.

Kadmiumsalz-Lösungen mit freiem Ammoniak geben fast durchgängig schwammige Niederschläge. Sobald die Ausscheidungen nicht ganz festhaftend und von matt silberweisser Farbe sind, ist auf genaue Resultate nicht zu rechnen.

---

1) Lehrbuch.
2) Chem. News. 1886. **53.** 209.
3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **1.** 285.
4) Journ. anal. und appl. Chem. 1893. **7.** 189.

Die Kadmiumbestimmung in der Technik ist nicht sehr häufig, und die Elektrolyse hat bisher zu solchen Bestimmungen nicht herangezogen werden können, weil die Ausscheidung meist mangelhaft und die mögliche Menge des Metalles, die sich festhaftend abscheiden liess, zu gering war. Es liegt dagegen jetzt kein Grund mehr vor, bei Benutzung der Cyankalium-Methode oder vielleicht auch derjenigen mit freier Schwefelsäure oder der angesäuerten Ammonoxalat-Lösung, die Elektrolyse zur Bestimmung des Kadmiums für praktische Zwecke auszuschliessen.

Blei.

Im Gegensatz zu den bis jetzt behandelten Metallen haben Blei, Mangan, Silber, Wismut, Thallium und einige andere, die Eigenschaft, sich aus manchen Lösungen durch den elektrischen Strom nicht in metallischer Form abzuscheiden. Die Abscheidung erfolgt dann als Superoxyd, oder wenigstens als ein höheres Oxyd (Kobalt, Nickel) an der Anode. Häufig oder in den meisten Fällen scheidet sich dann das betreffende Metall an der Kathode metallisch, gleichzeitig aber an der Anode als Superoxyd ab. Blei und Mangan zeichnen sich aber von den andern dadurch aus, dass man mit Leichtigkeit die Elektrolyse so leiten kann, dass sich alles vorhandene Metall der Lösung nur an der Anode in der Form von Superoxyd abscheidet. Es giebt zahlreiche Angaben über Lösungen, aus denen das Blei quantitativ als Metall ausgefällt werden kann. Einige dieser vorgeschlagenen Methoden haben zunächst den Mangel, dass sich das Metall nicht in gleichmässiger, festhaftender Schicht absetzt, sondern die Kathode in nadel- oder blattförmigen Gebilden umgiebt, die bald nach der Anode hin wachsen und auf diese Weise Kurzschluss veranlassen. Eine Reihe anderer Lösungen, namentlich die stark komplexen Salzlösungen, ergeben zwar dichte, gleichmässige Überzüge von metallischem Blei, diese Niederschläge eignen sich aber auch nicht für eine quantitative Bestimmung, da nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol beim nachfolgenden Trocknen, gleichgültig ob in der Wärme des Luftbades oder im Exsiccator, stets eine teilweise Oxydation der Bleischicht eintritt, die sich nicht vermeiden lässt. Hierdurch werden die Resultate der Wägung ungenau.

Neutrale Bleisalz-Lösungen ergeben Abscheidungen von Blei und Superoxyd. Abscheidungen von metallischem Blei ohne Superoxydbildung erhält man aus folgenden Lösungen: Neutrale Blei-

acetat-Lösung [Luckow[1]), Kiliani[2])], Lösungen mit freier Essigsäure [Vortmann[3])], mit gesättigter Chlornatrium-Lösung [Kiliani[2]), Becquerel[4])], mit überschüssiger Natronlauge [Weil[5]), Kiliani[2]), Schiff[6]), Schucht[7]), Parrodi und Mascazzini[8])], mit Zusatz von wein- und essigsauren Alkalien, mit Ammonoxalat [Classen und v. Reiss[9])], mit pyrophosphorsaurem Alkali [Brandt[10])], ausserdem aus allen Lösungen, die mit leicht oxydierbaren Körpern versetzt sind. Alle diese Lösungen kommen aber für die quantitative Bestimmung des Bleies, trotz der Vollständigkeit der Bleiabscheidung, nicht in Betracht.

In gleich einfacher Weise, wie die Abscheidung des Bleies als Metall, gelingt auch die Abscheidung als Superoxyd; diese Methode kann sich in Bezug auf Einfachheit und Genauigkeit mit den besten elektrolytischen Methoden messen. Bereits 1865 zeigte Luckow[11]), dass sich das Blei aus einer Lösung mit freier Salpetersäure als Superoxyd vollständig abscheiden lasse, wenn, wie er später ermittelte[12]), mindestens 10 Volumprozent freie Salpetersäure in der Lösung vorhanden sind. Man löse zur Ausführung dieser Bestimmung 1 g Bleinitrat in wenig Wasser, gebe 20 bis 30 ccm Salpetersäure hinzu und verdünne auf ca. 150 ccm. Die Elektroden werden nun mit den Zuleitungsdrähten der Stromquelle in der Weise verbunden, dass die Elektrode mit der grösseren Fläche, also die Schale oder der Mantel, als Anode gebraucht wird. Vorteilhaft ist es, zur Abscheidung des Bleisuperoxydes eine mattierte oder wenigstens eine öfter gebrauchte Elektrode zu benutzen, da sich an einer solchen das Superoxyd fester haftend abscheidet als an einer neuen, sehr glatten Fläche. Die zur Abscheidung anwendbare Stromdichte kann bis zu 2 Ampère betragen, ohne Nachteil für die Güte des Niederschlages. Bei 0,5 Ampère und gewöhnlicher Temperatur sind bei 2 bis 2,4 Volt

1) Zeitschr. f. anal. Chem. **19.** 1.
2) Berg- und Hüttenztg. 1883. 285.
3) Berichte. **24.** 2758.
4) Compt. rend. 1854. No. **26.** Dingl. Polyt. Journ. 1854. 213.
5) Tommasi, Elektrochemie.
6) Berichte. **10.** 1098.
7) Zeitschr. f. anal. Chem. 1883. **22.** 287.
8) Zeitschr. f. anal. Chem. **16.** 469.
9) Berichte. **14.** 1627.
10) Zeitschr. f. anal. Chem. **28.** 581.
11) Dingl. Polyt. Journ. 1865. 177 und 178
12) Zeitschr. f. anal. Chem. **19.** 1.

Spannung 2 bis $2^1/_2$ Stunden Zeit erforderlich, um alles Blei der Lösung als Superoxyd abzuscheiden. Erwärmt man den Elektrolyten auf 50 bis 60 Grad und benutzt Stromdichten von 1,5 Ampère, so dauert die Abscheidung bei einer Spannung von 2,1 bis 2,5 Volt nur reichlich eine Stunde. Ein höheres Erhitzen der Flüssigkeit ist nicht ratsam, da hierdurch das Haften des Niederschlages an der Elektrode ungünstig beeinflusst wird. Ist die Salpetersäuremenge zu gering gewesen, so scheidet sich an der Kathode ein Teil des Bleies als Metall ab. Der Bleisuperoxyd-Niederschlag zeigt, wenn nur geringe Mengen abgeschieden werden, eine goldgelbe oder rötliche Farbe, bei grösseren oder grossen Mengen tritt sofort von Anfang an ein dunkelbraun bis schwarz gefärbter Niederschlag auf. Der Niederschlag von Bleisuperoxyd entspricht nun nicht der Formel PbO_2, sondern er enthält Wasser. Ein Trocknen im Luftbade genügt nicht, um eine konstante Zusammenstellung des Niederschlages zu gewährleisten; man muss den Niederschlag bei 180 bis 200 Grad C. trocknen. Die ausgewogene Menge Bleisuperoxyd mit 0,866 multipliziert, ergiebt die Menge des in dem Salze vorhandenen metallischen Bleies.

Gegenwart von Chloriden macht die Lösung eines Bleisalzes ungeeignet zur Bestimmung des Bleies in der Form von Superoxyd. Eine zu lange Dauer der Elektrolyse soll (wahrscheinlich nur bei ungenügendem oder eben ausreichendem Säuregehalte!) eine Wiederauflösung des Niederschlages herbeiführen.

Den Nachweis, ob alles Blei aus der Lösung entfernt ist, könnte man durch Zusatz von Schwefelnatrium oder Einleiten von Schwefelwasserstoff erbringen, empfindlicher aber und einfacher ist die Reaktion mit Kaliumbichromat. Man neutralisiert zu diesem Zwecke die zur Probe entnommene salpetersaure Flüssigkeit mit Ammoniak, säuert mit Essigsäure an und versetzt mit einer Lösung von Kaliumbichromat. Schon Spuren von Blei geben sich durch eine Trübung oder Ausscheidung von gelbem Chromblei zu erkennen.

Nach Beendigung der Elektrolyse wäscht man bei Benutzung einer Schalenelektrode die saure Flüssigkeit heraus, ohne den Strom zu unterbrechen.

Die bisher besprochenen Metalle liessen sich durch Salpetersäure mit Leichtigkeit von der Elektrode entfernen, dies ist bei dem Bleisuperoxydniederschlag nicht der Fall. Man muss entweder der verdünnten Salpetersäure Oxalsäure zusetzen und dann erwärmen (an Stelle der Oxalsäure auch Kaliumnitrit) oder aber, und

das ist der einfachere Weg, man taucht in die verdünnte Salpetersäure einen Kupfer- oder Zinkstab, wodurch das Superoxyd sehr bald in Lösung geht.

Diese Art der Bleibestimmung als Superoxyd aus salpetersaurer Lösung ist eine in der analytischen Praxis sehr häufig angewandte Methode, die einfacher und genauer als die gewichtsanalytische ist und gleichzeitig noch den Vorteil bietet, wie später bei den Trennungen besprochen wird, dass auf diesem Wege gleichzeitig eine Trennung von anderen Metallen stattfindet.

Mangan.

Das in seinen chemischen Eigenschaften dem Eisen so ähnliche Mangan verhält sich bei der Elektrolyse durchaus anders als jenes, und ähnelt hierbei vielmehr dem Blei. Auch bei Mangan kennt man Lösungen, aus denen Mangan durch den Strom als Metall, oder als Metall und Superoxyd, oder endlich nur als Superoxyd abgeschieden wird. Metallisches Mangan liefert eine mit Rhodankalium versetzte Lösung [Moore[1]), Smith und Frankel[2])], Metall und Superoxyd das ameisensaure Salz [Warwick[3])], aber auch ab und zu Neutralsalz-Lösungen oder schwach salpetersaure Lösungen, deren Säure durch den Strom in Ammoniak umgewandelt worden ist.

Diese Vorschläge sind natürlich für die quantitative Bestimmung des Mangans unbrauchbar, da metallisches Mangan sofort Wasser zersetzt, also an ein Auswaschen und Wägen nicht zu denken ist. Reine Superoxyd-Abscheidungen ergeben Neutralsalz-Lösungen [Luckow[4])], auch solche mit verdünnter Schwefelsäure [Rüdorff[5]), Riche[6])] oder Salpetersäure [Luckow[7]), Classen und von Reiss[8]), Riche[6]), Schucht[9])] oder Essigsäure [Becquerel[10]), Classen[11])] auch die Kaliumoxalat-Doppelsalz-Lösung [Classen und von Reiss[8])]

1) Chem. News 1886. **53.** 209.
2) Chem. Ztg. Rep. 1889. **13.** 257.
3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **1.** 285.
4) Zeitschr. f. anal. Chem. **19.** 1.
5) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892. **3.** 197.
6) Compt. rend. **85.** 226.
7) Zeitschr. f. anal. Chem. **8.** 24.
8) Berichte **14.** 1626.
9) Zeitschr. f. anal. Chem. **22.** 492.
10) Annal. chim. phys. 1830. **43.** 380.
11) Zeitschr. f. Elektrotechn. und Elektrochem. 1894. **I.** 280.

und das Pyrophosphat-Doppelsalz [Brand[1])]. Wohl lässt sich aus den meisten dieser Lösungen, vornehmlich aus den sauren, Mangansuperoxyd abscheiden, diese Methoden leiden aber alle an dem Nachteile, dass die abscheidbare Menge, welche wirklich in zusammenhängenden Massen an der Elektrode haftet, nur gering ist und rund 0,15 g, als Metall berechnet, nicht viel übersteigen wird. Man löst zur Ausführung der Elektrolyse 0,3 g Mangannitrat in Wasser, versetzt mit 2 ccm Salpetersäure, verdünnt auf 150 ccm und elektrolysiert mit Stromdichten von 0,3 Ampère bei einer Temperatur von 50 bis 60 Grad. Zuvor hat man die Elektroden derart mit der Stromquelle verbunden, dass die Schale oder der Mantel als Anode dienen. Auch hier sind, ebenso wie beim Blei, mattierte Elektroden zur Aufnahme des Superoxydniederschlages besonders zu empfehlen. Die Spannung beträgt 3 bis 3,5 Volt, die Dauer der Abscheidung ungefähr 2 Stunden. Übersteigt die Säuremenge 3 Proz., so findet keine Abscheidung von Mangansuperoxyd mehr statt, sondern nur die Bildung von Übermangansäure. Die Salpetersäure wird während des Stromdurchganges zersetzt und zum Teil in Ammoniak umgewandelt, es ist deshalb nötig, im Laufe der Elektrolyse etwas Salpetersäure nachzusetzen. Das Superoxyd haftet nicht besonders gut an der Elektrode. An Stelle des salpetersauren Salzes kann man ebenso gut 0,3 g Mangansulfat lösen und mit einer geringen Menge, 10 Tropfen, konzentrierter Schwefelsäure ansäuern; mit Strömen von 0,4 bis 0,6 Ampère und 4 Volt Spannung bei einer Temperatur von 60 bis 70 Grad ist alles Mangan in $3^1/_2$ bis 4 Stunden ausgefällt. Ein Nachsetzen von Schwefelsäure ist in diesem Falle nicht nötig. Die schwefelsaure Lösung giebt bessere Resultate als wie die zuerst angeführte Methode, aber auch hier haftet der Niederschlag nicht immer genügend fest.

Neuerdings ist wieder empfohlen worden als Säure Essigsäure zu verwenden. Man löst 0,3 g Mangansulfat in ca. 125 ccm Wasser und versetzt mit 25 ccm 60proz. Essigsäure; auf 50 bis 60 Grad erwärmt, fällt man mit 0,3 Ampère bei 4,3 bis 4,9 Volt Spannung alles Metall in 2 bis $2^1/_2$ Stunden aus der Lösung als Superoxyd aus. Der Niederschlag ist nicht besser als der der vorhergehenden Lösungen.

Dasselbe gilt von einer 0,3 Mangansulfat enthaltenden Lösung, die mit überschüssigem Natriumpyrophosphat und freiem Ammoniak versetzt ist; mit 0,3 Ampère und 4,1 Volt Spannung fällt in 2 Stunden

1) Zeitschr. f. anal. Chemie **23**. 581.

wohl alles Mangan aus, aber auch nicht besonders fest haftend. Zusatz von freier Weinsäure, Oxalsäure, Milchsäure oder Phosphorsäure verlangsamen die Manganabscheidung.

Um grössere Mengen Mangansuperoxyd festhaftend niederzuschlagen, ist vor kurzer Zeit der Weg eingeschlagen worden, durch Zusatz anderer Chemikalien die Abscheidung des Superoxydes zu unterstützen [Engels[1]]. Man löst 1 g Mangansulfat in Wasser und versetzt diese Lösung mit einer Auflösung von 10 g Ammoniumacetat und $1\frac{1}{2}$ bis 2 g Chromalaun, füllt auf 150 ccm auf, erhitzt die Flüssigkeit auf 80 Grad und leitet bei dieser Temperatur einen Strom von 0,5 bis 0,6 Ampère Dichte hindurch, wobei die Spannung 2,8 bis 3,1 Volt beträgt, oder 1 Ampère mit 3,7 bis 4,1 Volt. In $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Stunden ist die Ausscheidung meist beendet. Durch Zusatz der Chromlösung erhält der Niederschlag von Mangansuperoxyd eine andere physikalische Beschaffenheit, als der aus sauren Lösungen. Er zeichnet sich vor jenem dadurch aus, dass er ein festes Haften an der Elektrodenwand auch bei grösseren Mengen gewährleistet. Zur Ausscheidung grosser Mengen Mangan müssen auch die Zusätze erhöht werden. Der Zusatz von Chromsalz lässt sich auch durch Alkohol vertreten. 0,5 g Mangansulfat und 10 g Ammonacetat werden in Lösung gebracht, das Volum der Flüssigkeit auf circa 140 ccm gebracht und hierzu 5 bis 10 ccm Alkohol gegeben. Erwärmt man den Elektrolyt wieder auf 70 bis 80 Grad und elektrolysiert mit Stromdichten von 1 Ampère, wobei die Spannung 4 bis 4,2 Volt beträgt, so ist die vorhandene Manganmenge in $\frac{5}{4}$ Stunden abgeschieden.

Zur Feststellung, ob alles Mangan aus der Lösung entfernt ist, lässt sich die Reaktion mit Schwefelammon nicht verwenden. Am besten und empfindlichsten ist die Probe mit Bleisuperoxyd. Die zur Prüfung herausgehobene Flüssigkeitsmenge wird mit etwas Bleisuperoxyd versetzt, einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure hinzugegeben, und die Mischung erhitzt. Vorhandenes Mangan wird durch die Bildung von purpurroter Übermangansäure kenntlich. Die Reaktion ist sehr empfindlich.

Das bei den verschiedenen Methoden an der Anode abgeschiedene braune oder schwarzbraune Mangansuperoxyd ist nun ebenso wie das Bleisuperoxyd nicht zur Wägung geeignet, es scheidet sich ebenfalls wasserhaltig ab. Trocknet man diesen Niederschlag erst über Schwefel-

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 1895. 2. 410.

säure, dann bei 60 Grad, so soll der Niederschlag die konstante Zusammensetzung $Mn O_2 + H_2 O$ haben (Rüdorff), durch jodometrische Messungen [Gröger[1]] ist aber nachgewiesen worden, dass die Zusammensetzung des Superoxydniederschlages nur annähernd dieser Formel entspricht. Führt man durch Glühen des ausgeschiedenen Superoxydes (Classen) dasselbe in Manganoxyduloxyd ($Mn_3 O_4$) über, so erhält man immer eine konstante Verbindung, deren Gewicht mit 0,632 multipliziert, den Gehalt an vorhandenem metallischen Mangan angiebt.

Die elektrolytische Manganbestimmung, die bis vor kurzer Zeit noch mit dem Mangel behaftet war, dass nur ganz geringe Mengen festhaftend als Superoxyd abzuscheiden waren, war natürlich nicht geeignet, mit anderen analytischen Manganbestimmungen in Konkurrenz zu treten. Die beiden zuletzt angeführten Methoden beseitigen zwar diesen Mangel, die elektrolytische Manganbestimmung wird aber in der Technik, speziell im Eisenhütten-Laboratorium, die so einfache Titration kaum jemals verdrängen.

Silber.

Silber gehört zu den Edelmetallen, man kann also schon vorher sagen, dass eine Abscheidung des Silbers aus Lösungen mit freier Säure möglich sein muss. Die Thatsachen bestätigen das auch, nur zeigt Silber in praktischer Hinsicht bei der Ausscheidung aus solchen Lösungen manche Unannehmlichkeiten. Zunächst hat Silber die Eigenschaft, sich unter Umständen gleichzeitig als Metall an der Kathode und als Superoxyd an der Anode auszuscheiden. Auch ist bemerkenswert, dass aus den meisten dieser Lösungen, wenn nicht äusserst schwache Ströme verwandt werden, eine zusammenhängende glatte, wirklich silberglänzende Schicht nur ausnahmsweise erzielt wird.

Aus Lösungen der Neutralsalze scheidet sich auch bei den schwächsten Strömen und der grössten Verdünnung das Metall immer in voluminöser, flockiger Beschaffenheit, mit graubrauner Farbe aus; dasselbe gilt von ammoniakalischen und mit Ammoniumkarbonat versetzten Lösungen (Luckow), wobei gleichzeitig noch Superoxydbildung an der Anode auftritt.

Versetzt man eine Lösung von Silbernitrat mit freier Salpetersäure, so erzielt man unter Umständen feste silberglänzende Nieder-

---

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1895. 253.

schläge, aber ebenso häufig graubraune, leicht ablösbare Abscheidungen, nebenher Superoxydbildung. Letztere lässt sich durch Zusatz von Milchsäure oder Weinsäure aufhalten oder vermeiden. Mit Sicherheit kann man aber bei Verwendung solcher Lösungen nur dann auf brauchbare Niederschläge rechnen, wenn man diese salpetersauren Lösungen äusserst verdünnt verwendet und mit sehr schwachen Strömen elektrolysiert [Fresenius und Bergmann[1])]. Die Dauer der Abscheidung wird dadurch allerdings sehr verlängert. Man löst $^1/_2$ g im Maximum von Silbersulfat oder Silbernitrat in Wasser, setzt 5 bis 6 ccm Salpetersäure hinzu, verdünnt auf 125 bis 150 ccm und elektrolysiert erwärmt, bei 50 bis 60 Grad, mit 0,04 bis 0,05 Ampère Stromdichte. Die Ausscheidung ist in 4 bis 5 Stunden zu Ende. Auch bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich diese Elektrolyse ausführen, wenn man bei einer Spannung von ca. 2 Volt die Stromdichte von 0,1 bis 0,2 Ampère nicht überschreitet. Bei höheren Stromdichten entsteht die Bildung von Superoxyd und unbrauchbare Silberniederschläge. Mangel an Salpetersäure wirkt ähnlich.

Die Reaktion zur Ermittelung der Beendigung der Elektrolyse ist die bekannte Chlorreaktion. Die saure Flüssigkeit wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen; der Silberniederschlag bei 100 Grad getrocknet. Die Farbe des Silberniederschlages aus salpetersaurer Lösung ist, wenn derselbe gelungen ist, weiss, blank, glänzend, und hebt sich nur wenig von der Farbe des Platins ab. Mangelhafte Niederschläge sind hell graubraun.

Von den ebengenannten Methoden verdient bei weitem den Vorzug diejenige, bei der das Silber aus dem Kaliumsilbercyanid-Doppelsalz abgeschieden wird [C. Luckow[2])]. Man löst zu diesem Zwecke Silbernitrat oder Silbersulfat in Mengen bis zu 1 g in Wasser und versetzt diese Silberlösung mit überschüssigem Cyankalium, bis sich der entstehende Cyansilberniederschlag im Überschuss des Fällungsmittels zu Kaliumsilbercyanid wieder aufgelöst hat; man giebt aber absichtlich noch etwas Cyankaliumlösung mehr hinzu, als zur Bildung des Doppelsalzes nötig ist. 2 bis 3 g festes Cyankalium genügen im Ganzen. Man verdünnt dann auf ca. 150 ccm. Auch hier wieder empfiehlt es sich, möglichst reines Cyankalium zu verwenden, da das unreine technische Produkt zu Störungen in Bezug auf die Güte des

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 19. 316.
2) Ebendaselbst 1.

Niederschlages Veranlassung giebt. Die Stromdichten in der Silbercyankalium-Lösung können bis 1 Ampère betragen, wobei noch sehr günstige Resultate erzielt werden. Benutzt man schwache Ströme von 0,2 bis 0,3 Ampère bei gewöhnlicher Temperatur, so beträgt die Spannung 3,3 bis 3,5 Volt, die Fällung ist in 4 bis 5 Stunden beendet; bei 0,5 bis 0,6 Ampère bei der Temperatur und einer Spannung von 4 bis 4,6 Volt dauert die Ausscheidung nur 2 bis $2^1/_2$ Stunden. Auch in erwärmter Lösung geht die Elektrolyse ganz gut vor sich, und der Niederschlag behält die gewünschte Beschaffenheit. Mit 1 Ampère Stromdichte wird aus einer auf 60 Grad erwärmten Silberlösung, die 0,5 g Salz enthält, in $^1/_2$ Stunde bei 5,8 Volt Spannung alles Silber mit mattweisser Farbe ausgefällt. Bei 0,6 Ampère beträgt die Spannung (in der Wärme) nur 4,8 Volt. Diese Cyankaliummethode gestattet auch die Zersetzung mit ganz schwachen Strömen von 0,1 bis 0,2 Ampère bei gewöhnlicher Temperatur und 3,3 Volt Spannung vorzunehmen und längere Zeit, also z. B. über Nacht, unbeaufsichtigt gehen zu lassen.

Der Silberniederschlag aus Cyankaliumlösung ist zum Unterschied von dem aus saurer Lösung erhaltenen matt, silberweiss. Dieser matte Niederschlag erscheint teilweise krystallinisch, er haftet aber sehr fest an der Elektrode. Auch bei der Abscheidung des Silbers ist die Verwendung rauher Elektrodenflächen von Vorteil. Wird bei der Elektrolyse die Stromdichte an einigen Stellen zu gross, wie das bei Benutzung mancher Elektrodensorten vorkommen kann, so bräunt sich an der betreffenden Stelle der mattweisse Silberüberzug. Man wäscht bei Benutzung der Schalenelektrode ohne Stromunterbrechung aus, das Waschen mit Wasser, Alkohol, und das Trocknen des Silberniederschlages geschieht, wie es bei Kupfer und den anderen Metallen üblich ist.

Eine andere Methode zur Fällung des Silbers ist die, das Silber aus ammoniakalischer Lösung unter Zusatz von Ammoniumsulfat auszuscheiden [Krutwig[1])]. Man löst 0,5 g Silbernitrat oder Silbersulfat in Wasser, setzt 25 ccm Ammoniak und eine Lösung mit 6 g Ammoniumsulfat hinzu; dieses Gemisch erwärmt man und elektrolysiert mit Stromdichten von 0,02 bis 0,05 Ampère [v. Miller und Kiliani[2])]. Die Spannung beträgt ca. 2,5 Volt. Diese Methode giebt durchaus nicht immer brauchbare Resultate. Bei Anwendung stärkerer

1) Berichte 15. 1267.

2) Lehrbuch.

Ströme tritt immer eine Ausscheidung des Silbers ein, die sich lose, flockig, mit graubrauner Farbe an der Elektrode absetzt; auch eine Verminderung der Ammoniakmenge verbessert nichts. Da der Metallniederschlag Ammoniumsulfat festhält, so ist zur Entfernung desselben ein besonders sorgfältiges Auswaschen erforderlich. Die Methode ist also nicht zu empfehlen.

Weiter vorgeschlagene Methoden sind ammoniakalische Natriumpyrophosphat-Lösung [Brand[1]], oder ammoniakalische Phosphatlösung [Smith[2]]. Beide Methoden geben ungenügende Resultate.

Es ist nun bei Silber möglich, auch unlösliche Silbersalze, wie Chlorsilber, Brom- und Jodsilber direkt durch Elektrolyse zu zersetzen, wenn man dieselben mit verdünnter Essigsäure oder Schwefelsäure bedeckt und elektrolysiert [Luckow[3]]. Man bringt zu diesem Zwecke das fein geriebene unlösliche Salz auf den Boden eines Becherglases und benutzt die konische Mantelelektrode als Kathode, allmählich löst sich das Pulver am Boden des Gefässes auf und verschwindet. Bei der Verwendung von Schalen muss diese als Anode dienen, während der Niederschlag von Silber sich an der kleineren Scheibe absetzt. Bei stärkeren Strömen stellen sich hier dieselben Unannehmlichkeiten ein, wie sie bei der salpetersauren Lösung unter diesen Umständen auftreten. Es muss also vorteilhafter erscheinen, die unlöslichen Halogenverbindungen durch Cyankalium in Auflösung zu bringen, und diese Form der Silbersalz-Lösung in der angegebenen Weise zu zersetzen.

Aus den Angaben bei den einzelnen Methoden über deren Brauchbarkeit geht hervor, dass eigentlich nur die Methode mit überschüssigem Cyankalium den Anforderungon entspricht, die an eine brauchbare Methode gestellt werden müssen.

In der Technik, wo man es fast nie mit reinen Silberlösungen zu thun hat, kann die elektrolytische Silberbestimmung die übliche trockene Methode und die Titration nicht verdrängen.

Quecksilber.

Quecksilber, welches sich schon durch seinen flüssigen Aggregatzustand von den anderen Metallen unterscheidet, zeigt auch bei der Elektrolyse ein von den anderen Metallen abweichendes Verhalten.

1) Berichte **28.** 581.

2) Americ. chem. Journ. **12.** 329. 1890.

3) Zeitschr. f. anal. Chem. **19.** 1.

Die Ausscheidung des Quecksilbers erfolgt nämlich bei der Elektrolyse in Form kleiner winziger Tröpfchen, die jedoch ziemlich fest an der Schalenwand haften. Nur bei Abscheidung grösserer Mengen von Quecksilber vergrössern sich auch die einzelnen Tröpfchen und laufen zu Kugeln zusammen. Aus einigen der zur Elektrolyse verwendeten Lösungen bleiben die Tröpfchen länger als gleichmässiger Überzug haften und gestatten so eine grössere Menge von Quecksilber niederzuschlagen als bei anderen, bei denen (z. B. die sauren Lösungen) die Tröpfchen sofort zusammenfliessen. Eine Ausscheidung »schwammiger« Schichten ist hier nicht eigentlich möglich, daher kommt es auch, dass die meisten Lösungen, soweit es die Beschaffenheit des Metallniederschlages betrifft, brauchbare Resultate ergeben. Dadurch aber, dass sich bei grösseren Mengen Quecksilber das flüssige Metall am Boden in Kugeln ansammelt, wird praktisch der ausscheidbaren Menge eine Grenze gesetzt, die bei ca. 2 g Quecksilbermetall liegt, das Auswaschen und Trocknen der Niederschläge wird nämlich nachher erschwert oder unmöglich. Die Mantelelektroden sind für die Bestimmung des Quecksilbers weniger bequem als die Schalen. Bei Beendigung der Elektrolyse wird zunächst ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, der Niederschlag dann noch einige Male mit Wasser nachgespült, und schliesslich (ohne mit Alkohol nachzutrocknen) im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ist das Metall in Kugeln zusammengelaufen, so dass das Ablaufen des Waschwassers ohne Quecksilberverluste schwierig erscheint, so hilft man sich in der Weise, dass man mit Filtrierpapier die Wasserreste soweit wie möglich vom Quecksilberniederschlage absaugt. Eine Behandlung des Niederschlages mit Alkohol ist bei Quecksilber zu vermeiden, es bilden sich dadurch auf der spiegelnden Quecksilberschicht graue, matte Häutchen. Auch bei Quecksilber ist die Benutzung rauher Schalen zu empfehlen. Neutrale Oxyd- und Oxydulsalz-Lösungen (Chlorid, Sulfat, Nitrat) gestatten eine vollständige Ausscheidung des Metalles [Luckow[1]), Smith und Knerr[2])], sie leiten aber so schlecht, dass es vorteilhafter erscheinen muss, diese Lösungen mit 1 bis 2 Proz. Schwefelsäure oder Salpetersäure anzusäuern [Clarke[3]), Rüdorff[4]), Classen und Ludwig[5]),

1) Zeitschr. f anal. Chem. **19.** 1.
2) Americ chem. Journ. **8.** 206. Berichte Ref. **19.** 708.
3) Americ. Journ. of. sc. and art. **16.** 200. Berichte **11.** 1140.
4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894. 388.
5) Berichte **19.** 324.

Smith und Moyer[1])]. Man löst 0,5 g Quecksilberchlorid in Wasser, versetzt mit 1 bis 2 ccm Schwefelsäure und elektrolysiert mit 0,6 bis 1 Ampère bei gewöhnlicher Temperatur. Die Spannung beträgt je nach dem Säurezusatz 3,5 bis 5 Volt. Beendet ist die Ausscheidung in 2 bis 2½ Stunden, sie erfolgt in kleinen silberglänzenden Tröpfchen, die bei Anwendung der angegebenen Quecksilbermenge nur an einigen Stellen zusammenlaufen, trotzdem aber fest an der Schalenwand haften. Um sich zu überzeugen, ob alles Quecksilber aus der Lösung ausgefällt ist, leitet man in eine herausgenommene Probe Schwefelwasserstoff, oder bei sauren Lösungen versetzt man einfach mit einigen Tropfen Schwefelammonium, vorhandenes Quecksilber giebt sich durch Bräunung zu erkennen. Das Waschen und Trocknen des ausgeschiedenen Quecksilbers erfolgt in der oben angegebenen Weise.

Ganz ähnlich wie die Elektrolyse mit Schwefelsäure verläuft dieselbe, wenn man die Lösung von 0,5 g Quecksilberchlorid in Wasser, mit 3 ccm Salpetersäure versetzt, auf ca. 150 ccm verdünnt und bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von 1 Ampère Dichte hindurchleitet. Die Spannung beträgt 3,6 bis 4 Volt, die Ausscheidungsdauer 2½ bis 3 Stunden. Die Beschaffenheit des Metallniederschlages ist dem aus schwefelsaurer Lösung erhaltenen ganz ähnlich.

Ebenso lässt sich eine Quecksilberchlorid-Lösung mit Salzsäure oder Chlornatriumlösung versetzen und der Elektrolyse unterwerfen [Classen[2]), de la Escosura[3])], man verwendet aber diese Form der Lösung weniger gern, der Chlorentwickelung wegen.

Silber fiel aus einer Lösung mit überschüssigem Cyankalium zum Unterschiede von den sauren Lösungen als mattweisser Niederschlag, Quecksilber verhält sich ganz ähnlich [Smith und Frankel[4]), Smith und Cauley[5]), Smith und Wallace[6])]. Löst man nämlich 0,5 g Quecksilberchlorid in Wasser, setzt hierzu 3 g Cyankalium, so entsteht alsbald eine klare Lösung, die, auf ca. 150 ccm verdünnt, mit einer Stromdichte von 0,5 bis 1 Ampère bei Zimmertemperatur elektrolysiert, einen dem Silber ähnlichen mattweissen Niederschlag liefert, in dem nur wenige Tröpfchen zusammenlaufen. Die Spannung beträgt 5,5 bis 6 Volt. In einer Stunde ist alles Queck-

1) Journ. anal. u. appl. Chem. 1893. 7. 252.
2) Elektrolyse.
3) Revista minera 1886. Madrid.
4) Journ. Franklin Inst. 127. 469.
5) Journ. anal. u. appl. Chem. 1891. 5. 489.
6) Berichte 1892. 779.

silber aus der Lösung ausgefällt. Ebenso glatt geht aber auch die Ausscheidung von statten, wenn bei gewöhnlicher Temperatur die Stromdichte nur 0,02 Ampère beträgt, die Ausfällung nimmt dann allerdings 12 Stunden in Anspruch. Auch ein Erwärmen der Cyankaliumlösung auf 60 Grad ist nicht nachteilig für die Güte der Ausscheidung, die Ausfällung gelingt dann in noch kürzerer Zeit als vorher angegeben.

Da nun Quecksilber bei der Analyse manchmal als Sulfid erhalten wird, so ist es eine Annehmlichkeit, dass sich Quecksilber auch aus Schwefelnatrium-Lösung quantitativ zur Ausscheidung bringen lässt [de la Escosura, Smith[1]), Vortmann[2])]. Man löst zur Ausführung einer solchen Bestimmung 0,5 g Quecksilberchlorid in Wasser, leitet Schwefelwasserstoff ein, bis alles Quecksilber ausgeschieden ist. Hierzu giebt man 40 bis 50 ccm gesättigte Schwefelnatrium-Lösung und etwas Ätznatron, wodurch sogleich eine klare Lösung entsteht, die, auf ca. 150 ccm verdünnt, zur Elektrolyse fertig ist. Mit Stromdichten von 1 Ampère bei gewöhnlicher Temperatur und 3,5 bis 4 Volt Spannung, oder besser bei 50 bis 60 Grad und 3 Volt Spannung, geht die Ausscheidung des Quecksilbers glatt von statten und ist in ca. 1 Stunde beendet. Ist genügend Schwefelnatrium vorhanden, so scheidet sich an der Anode nur Schwefel ab, ist dagegen der Schwefelnatriumgehalt zu gering, so entsteht, ebenso wie später bei Antimon und Zinn sich zeigen wird, an der Anode eine dunkel gefärbte Abscheidung des betreffenden Sulfides, hier des schwarzen Quecksilbersulfides, mit Schwefel. Die oben angegebene Natriumsulfidmenge ist völlig ausreichend. Als Endreaktion ist hier Schwefelwasserstoff nicht zu gebrauchen, man versetzt einfach die herausgeheberte Probe mit einigen Tropfen Säure, wodurch dieselbe Reaktion wieder eintritt, wie vorher angegeben. Die Ausscheidung des Metalles ist von ganz ähnlicher Beschaffenheit wie diejenige aus Salpetersäure.

Ausser den genannten Lösungen sind noch solche mit weinsaurem Ammon [Schmucker[3])], oder oxalsaurem Ammon empfohlen worden. Erstere Methode leidet an den Mängeln, die alle Methoden mit Weinsäure zeigen. Die andere [Vortmann[4]), Classen[5])] giebt brauchbare

---

1) Journ. anal. u. appl. Chem. 1891. 5. 202.
2) Chem. Ztg. 1881. 390.
3) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5. 206.
4) Berichte 24. 2750.
5) Zeitschr. f. Elektrochem. 1894. 1. 280.

Resultate. Eine 0,5 g Quecksilberchlorid haltende Lösung wird mit 4 bis 5 g Ammonoxalat versetzt und bei Zimmertemperatur mit Stromdichten bis 1 Ampère elektrolysiert. Die Spannung beträgt 4 bis 4,6 Volt, die Ausscheidung $1^1/_2$ bis 2 Stunden.

In Lösungen mit pyrophosphorsaurem Natrium unter Zusatz von Ammoniak oder Ammoniumkarbonat lässt sich nur das Oxydsalz zersetzen, bei 0,2 Ampère dauert die Fällung 5 Stunden.

Ebenso, wie beim Silber besprochen, lassen sich auch unlösliche Quecksilberverbindungen direkt durch den Strom zerlegen. Einen Fingerzeig für die Möglichkeit einer solchen Zersetzung giebt schon die Beobachtung bei den vorher angegebenen Versuchen, dass sich in manchen Lösungen das Quecksilberchlorid erst in das unlösliche Quecksilberchlorür umsetzt, ehe es völlig zerlegt wird. Die während des Stromdurchganges auftretende Trübung durch weisses Quecksilberchlorür verschwindet nach einiger Zeit. Ganz ähnlich ist der Vorgang, wenn man auf den Boden eines Becherglases etwas Quecksilberchlorür bringt und dann mit salzsäurehaltigem Wasser oder mit Chlornatrium-Lösung übergiesst und elektrolysiert. Als unlösliche Salze lassen sich auch auf diese Weise Quecksilbersulfid, Zinnober zerlegen. Thatsächlich hat dieses Verfahren in Almaden, Spanien, eine Zeitlang in Gebrauch gestanden, um den Quecksilbergehalt in reinen Zinnoberstücken zu bestimmen. Da man aber zur Ausfällung nur sehr schwache Ströme benutzen darf, so dauert die Elektrolyse 12 bis 18 Stunden, was für praktische Zwecke zu lange ist.

Um das Quecksilber aus der Schale oder von der konischen Elektrode zu entfernen, benutzt man Salpetersäure. Man unterstützt das Lösen durch Erwärmen. Trotzdem kommt es häufig vor, dass am Rande des Flüssigkeitsspiegels ein dunkel gefärbter Streifen am Platin haften bleibt, der sich durch Salpetersäure nicht entfernen lässt. In diesem Falle versucht man, denselben entweder durch Glühen der Elektrode zu beseitigen oder dadurch, dass man die Platinelektrode wieder in einen salpetersäurehaltigen Elektrolyten bringt und als Anode benutzt, als Kathode dagegen einen starken Kupferdraht. Auf eine dieser Arten behandelt, verschwindet der Ansatz meist sehr bald. Bemerkenswert ist noch, dass die Elektroden nach jeder Quecksilberbestimmung neu zu wägen sind, da dieselben jedesmal um eine Kleinigkeit am Gewicht verlieren.

Da die Methoden zur Quecksilberausscheidung fast alle einen brauchbaren Niederschlag liefern, so wird sich die Auswahl der

besten Methoden danach richten, in welcher Zeit die Ausscheidung beendet sein kann. Ausschlaggebend aber für die Wahl der einzelnen Methoden ist jedoch die Form der Lösung, in der der Gang der Analyse das Quecksilber liefert. Liegen saure Lösungen vor, so nimmt man die Ausscheidung direkt aus diesen vor, liegt Schwefelquecksilber vor, so verfährt man nach der Schwefelnatrium-Methode. Für Neutralsalz-Lösungen, bei denen man gleich gut verschiedene Methoden verwenden kann, ist die Cyankalium-Methode besonders zu empfehlen.

Die elektrolytische Quecksilberbestimmung lässt sich zur Bestimmung des Quecksilbers in reinen Salzen oder Lösungen ganz gut verwenden, zur direkten Bestimmung des Metalles aus Quecksilbererzen ist sie weniger geeignet, da, wie später gezeigt wird, die Trennung von verschiedenen andern Metallen schwierig oder für technische Zwecke unbequem ist.

Antimon.

Antimon zeigt in seinem Verhalten einen etwas abweichenden Charakter von den bisher besprochenen Metallen. Seiner Stellung nach muss Antimon aus Lösungen mit freier Säure ausgefällt werden können, was auch der Fall ist. Antimon lässt sich als Metall erhalten aus Lösungen mit freier Salzsäure (Classen und v. Reiss l. c.), oder aus solchen, die mit Chlorammonium oder Chlornatrium versetzt sind [G. Gore, Sanderson[1])]. Die ausgeschiedenen Metalle haften nicht in gewünschter Weise an der Elektrodenwand, ausserdem ist das aus salzsaurer Lösung erhaltene Antimon, seiner explosiblen Eigenschaft wegen, für analytische Zwecke ungeeignet. Versetzt man eine Antimonlösung mit oxalsaurem Alkali (G. Gore, Classen und v. Reiss), so ist zwar ebenfalls eine metallische Abscheidung des Antimons zu erhalten, der Niederschlag haftet aber noch weniger fest, ebenso ist für praktische Zwecke die mit pyrophosphorsaurem Ammon versetzte Lösung ungeeignet. Dagegen giebt die Elektrolyse von Brechweinstein (Kaliumantimonyltartrat) oder von einer mit weinsaurem Alkali versetzten Antimonlösung sehr wohl brauchbare Resultate, d. h. in Bezug auf die Eigenschaften des niedergeschlagenen Metalles, die Lösungen zeigen aber, wie alle mit weinsaurem Alkali versetzten Lösungen, einen so enormen Widerstand, dass die Ausscheidung für praktische Zwecke zu langsam von statten geht.

1) Ber. Ref. 1891. 340.

Die beste und geeignetste Form zur Abscheidung des Antimons bietet das Sulfosalz [Parrodi und Mascazzini 1879[1]), C. Luckow 1880[2]), Classen und v. Reiss 1881[3]), Classen 1884[4]), Classen und Ludwig[5])]. Man stellt sich zunächst, um Elektrolysen dieser Art ausführen zu können, eine gesättigte Lösung von krystallisiertem, reinem Schwefelnatrium her, die nach dem Abgiessen vom Ungelösten und Absetzenlassen filtriert werden muss. Von dieser Lösung giebt man 50 ccm zu einer Lösung von 1 g Brechweinstein in Wasser, der entstehende Niederschlag löst sich im Überschuss des Schwefelnatriums wieder auf. Nach dem Verdünnen auf 125 bis 150 ccm elektrolysiert man bei gewöhnlicher Temperatur mit 0,5 bis 1 Ampère Dichte, bei einer Spannung von 1,3 bis 1,8 Volt, wobei die Dauer der Ausscheidung des Antimons 6 bis 7 Stunden in Anspruch nimmt. Besser und schneller kommt man zum Ziele, wenn man den fertigen Elektrolyten auf 70 bis 80 Grad erwärmt und mit starken Strömen von 1 bis 1,5 Ampère Dichte und 2,5 bis 3,2 Volt Spannung zersetzt, dieselbe Antimonmenge wird dann in $1^1/_2$ Stunden niedergeschlagen. Um sich zu überzeugen, ob noch Antimon in Lösung befindlich ist, hebt man eine kleine Menge Flüssigkeit mit der Pipette heraus, versetzt diese mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und erhitzt; beim Vorhandensein von Spuren von Antimon nimmt die entstehende Schwefelausscheidung durch beigemengtes Schwefelantimon eine rötliche Färbung an. Man kann zwar auch durch Auffüllen von Wasser und ferneres Einleiten des Stromes prüfen, ob noch eine Abscheidung von Antimon stattfindet, diese Methode versagt aber bei sehr geringen Metallmengen. Nach beendeter Abscheidung wäscht man den Strom, ohne ihn zu unterbrechen, aus, und wäscht und trocknet den Metallniederschlag wie üblich. Der Niederschlag von Antimon aus der Sulfidlösung ist silbergrau, metallglänzend; er haftet, sofern nicht besonders blanke Elektroden benutzt werden, vollständig fest an der Platinfläche. Es ist deshalb zu empfehlen, zur Abscheidung des Antimons öfter benutzte, oder mit dem Sandstrahlgebläse matt gemachte Elektroden zu benutzen. Während an der Kathode sich das Metall in der eben besprochenen Form absetzt, überzieht sich die Anode während der Elektrolyse mit einer Schicht

1) Gazz. chim. Ital. 8. 1879. Zeitschr. f. anal. Chem. 18. 588.

2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1880. 19. 1.

3) Berichte. 1881. 14.

4) Berichte. 1884. 17. 2476.

5) Berichte. 1885. 18. 1104.

von gelblichweissem Schwefel, die sich jedoch leicht abreiben lässt. Die Elektrolyse verläuft ebenso glatt, wenn ein beliebiges anderes Salz des Antimons durch Schwefelnatrium in das Sulfosalz übergeführt wird.

Die Annehmlichkeit speziell dieser Methode beruht, abgesehen von der leichten Trennung des Antimons von anderen Metallen, darin, dass das Antimon sofort in der Form der Elektrolyse unterworfen werden kann, wie es die Analyse liefert. Zu bemerken ist noch, dass eine Antimonsulfid-Lösung an der Stelle der Natriumsulfid-Lösung nicht geeignet ist, da aus dieser Lösung durch den Strom Antimon nur unvollständig abgeschieden wird. Enthält die Schwefelnatrium-Lösung Polysulfide, was sich schon durch eine sehr dunkle, gelbe Farbe zu erkennen giebt, so ist die Antimonabscheidung nicht mehr quantitativ oder hört ganz auf. Man bedient sich daher am besten einer Lösung, die nur Monosulfid enthält und lieber freies Alkali als zu viel Schwefel aufweist. Während der Elektrolyse entstehen nun in der Lösung Polysulfide; lässt man nun die Elektrolyse übermässig lange gehen, so kommt es manchmal vor, dass sich die Ränder des bereits ausgeschiedenen Antimons wieder auflösen; dieser Anteil des Antimons ist dann nicht wieder zur Ausscheidung zu bringen. Man kann die Antimonbestimmung aus Schwefelnatrium bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht vornehmen, indem man bei 1,7 bis 1,8 Volt Spannung mit 0,3 bis 0,4 Ampère Stromdichte elektrolysiert; in 12 bis 14 Stunden ist die Ausscheidung vollständig. Man wird aber nach dem eben Gesagten vorziehen, die Elektrolyse mit starken Strömen heiss in sehr kurzer Zeit auszuführen, da bei der Ausscheidung über Nacht die Erscheinung der Wiederauflösung öfter zu beobachten ist. Liegt eine Lösung zur Elektrolyse vor, welche Polysulfide enthält, so zerstört man dieselben durch Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und versetzt dann von neuem mit Natriummonosulfid-Lösung.

Das Ablösen des Antimonmetalles von der Platinelektrode geschieht mit heisser Salpetersäure; es bildet sich weisses Antimonoxyd, welches durch Versetzen der Salpetersäure mit Weinsäure in Lösung geht, oder einfach durch Abspülen mit Wasser oder Abreiben mit einem Tuche entfernt werden kann. Etwa übrigbleibende graue Ränder nimmt verdünnte Salzsäure fort.

Die Bestimmung des Antimons durch Elektrolyse der Sulfosalz-Lösung ist eine der bequemsten und brauchbarsten elektrolytischen Methoden, die in der Praxis sehr häufig Verwendung findet. Sie

ist deshalb besonders angenehm, weil die Lösung, in der das Antimon bei der Trennung von den andern Metallen im Gange der Analyse sich findet, direkt zur Elektrolyse benutzt werden kann. Anderseits gestattet, wie später gezeigt wird, die Methode in leichter Weise eine Trennung des Antimons von Zinn und Arsen, die auf anderem Wege Schwierigkeiten bietet.

Arsen.

Arsen lässt sich auf elektrolytischem Wege nicht quantitativ zur Ausscheidung bringen. Aus salzsaurer Lösung findet eine Abscheidung überhaupt nicht statt, da sich das Arsen mit dem an die Kathode tretenden Wasserstoff als Arsenwasserstoff verflüchtet; Lösungen, die mit oxalsauren Salzen u. s. w. versetzt sind, geben unvollständige Abscheidungen, auch die Sulfosalz-Lösung ist ungeeignet [C. Luckow [1]), Classen und v. Reiss [2]), Moore [3])]. Versuche, das Arsen mit Quecksilber zusammen als Amalgam abzuscheiden [Vortmann [4])], und auf diese Weise zur Wägung zu bringen, sind ebenfalls fehlgeschlagen, die Resultate fallen zu niedrig aus.

Zinn.

Zinn ähnelt in seinem Verhalten stark dem Antimon. Zinnchlorür und Zinnchlorid-Lösungen lassen sich durch den Strom zersetzen, ebenso andere Zinnlösungen, die freie Salzsäure enthalten, dabei scheidet sich Zinn in metallischer Form aus. Der Zinn-Niederschlag neigt zu einer grob krystallinischen Struktur, anderseits vermeidet man, wenn nicht unumgänglich nötig, die Elektrolyse von Chloridlösungen, so dass diese Methoden so gut wie nicht im Gebrauch sind.

Zinn bildet wie Zink mit überschüssigem Ätznatron ein komplexes Salz, das zinnsaure Natrium. Unterwirft man eine solche mit Natronlauge übersättigte Zinnlösung der Elektrolyse, so erfolgt bei Strömen von 0,5 bis 1 Ampère bei einer Spannung von 4 bis 4,5 Volt, sowohl kalt wie in der Wärme, eine Ausscheidung des Zinnes in Form eines Schwammes, nur eine geringe Menge Metall setzt sich mit silberweisser Farbe an. Der graue Metallschwamm ist nicht eine lose,

---

1) Zeitschr. f. anal. Chem. **19.** 1.
2) Berichte. **14.** 1622.
3) Chem. News **53.** 209.
4) Berichte. **24.** 2750.

flockige Ausscheidung wie bei anderen Metallen, sondern besteht aus einem Haufwerk unzähliger kleiner, glänzender Nädelchen. Lösungen mit Ätznatron und Cyankalium verhalten sich ebenso wie die Natriumstannat-Lösungen; bei denselben Strom-, Spannungs- und Temperaturverhältnissen ist kein glänzender, blanker Niederschlag zu erzielen.

Die Doppelsalz-Lösung mit Ammonoxalat (Classen und von Reiss l. c.) giebt metallische Abscheidungen, in der neutralen Lösung bilden sich aber während des Stromdurchganges weisse Partikelchen von Zinnsäure, die durch Oxalsäurezusatz wieder in Lösung gebracht werden. Es ist deshalb in den Fällen, in welchen man sich der Oxalatlösung bedienen will, vorteilhafter, saures oxalsaures Ammon als Zusatz zu verwenden, oder die neutrale Doppelsalz-Lösung mit freier Oxalsäure oder Essigsäure zu versetzen. Man löst 0,5 Zinnchlorür unter Zusatz von etwas Salzsäure, neutralisiert mit Ammoniak und versetzt mit 4 g oxalsaurem Ammon, der entstehende Niederschlag löst sich wieder auf. Diese Mischung wird mit Oxalsäure angesäuert. Ebenso kann man an Stelle des oxalsauren Ammons ebensoviel Gramm des sauren Salzes verwenden. Bei gewöhnlicher Temperatur mit 0,3 bis 0,4 Ampère und 2,8 bis 3,5 Volt Spannung ist die Ausfällung des vorhandenen Zinnes in 6 bis 7 Stunden beendet. Man kann auch die neutrale Doppelsalz-Lösung mit 10 ccm freier Essigsäure versetzen und mit 0,5 Ampère bei 3,3 bis 3,8 Volt bei Zimmertemperatur die Ausfällung vornehmen, die dann 5 bis 6 Stunden dauert. Gegen Ende der Ausfällung ist eine Erhöhung der Stärke des Stromes erforderlich, um die letzten Reste des Metalles auszufällen. Das Metall scheidet sich aus diesen Lösungen festhaftend, weiss, silberglänzend aus, es wird wie üblich ausgewaschen und getrocknet.

Da nun Zinn beim Gange der Analyse häufig als Sulfid oder Sulfür erhalten wird, so ist es ein Vorteil, dass sich Zinn aus der Lösung des Sulfosalzes quantitativ abscheiden lässt. Aus der Lösung des Kalium- oder Natriumsulfosalzes fällt Zinn aber nicht vollständig aus; nur aus der Ammoniumsulfosalz-Lösung ist eine quantitative Abscheidung möglich. Man stellt sich daher zunächst eine Schwefelammon-Lösung her durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniak bis zur Sättigung; in der Regel setzt man noch etwas Schwefelpulver hinzu und erzeugt so, im Gegensatz zur Natriumsulfid-Lösung beim Antimon, absichtlich eine Polysulfid-Lösung. 0,5 g Zinnchlorür werden in etwas Wasser und verdünnter Salzsäure gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und der

ausgewaschene Niederschlag in 10 bis 15 ccm obiger Ammonsulfid-Lösung gelöst. Nach dem Verdünnen auf 150 ccm wird die Lösung entweder bei Zimmertemperatur mit Strömen von 0,5 bis 0,7 Ampère zersetzt, wobei die Dauer der Ausscheidung 5 bis 6 Stunden beträgt, oder aber, um besser und schneller zum Ziele zu kommen, erwärmt man die Lösung auf 50 bis 60 Grad und elektrolysiert mit Stromdichten von 1 bis 2 Ampère bei 3,3 bis 4 Volt Spannung. Auf diese Weise ist die in 0,5 Zinnchlorür enthaltene Zinnmenge schon in einer Stunde ausgefällt. Die aus der Sulfosalz-Lösung erzielten Metallniederschläge sind stahlgrau blank. Das Ende der Ausfällung ermittelt man dadurch, dass man eine geringe Menge der Lösung heraushebt und mit wenig Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt; ist die entstehende Trübung milchweiss, so ist kein Zinn mehr vorhanden, andernfalls nimmt diese Trübung beim Erwärmen eine graubraune Farbe an. Das Auswaschen des Niederschlages geschieht zunächst ohne den Strom zu unterbrechen. Um den Niederschlag von den Elektroden zu entfernen, behandelt man ihn mit erwärmter konzentrierter Salzsäure.

Neuerdings hat man gefunden (Engels), dass sich eine klare Zinnsalz-Lösung durch Versetzen mit wenig schwefelsaurem Hydroxylamin derart für die elektrolytische Ausscheidung des Zinnes vorbereiten lasse, dass während der Elektrolyse keine Ausscheidung von Zinnsäure stattfindet, und dass der Niederschlag immer gleichmässig schön ausfällt bei den verschiedenen angewandten Strom- und Temperaturverhältnissen. Entsteht beim Lösen des Zinksalzes in Wasser eine Trübung, so hebt man diese durch Zusatz von etwas Oxalsäure auf. Man versetzt die Lösung des Zinnsalzes (mit 0,3 g Metall) mit 0,3 bis 0,5 g schwefelsaurem oder salzsaurem Hydroxylamin, 2 g Weinsäure und 2 g Ammonacetat, verdünnt auf 150 ccm und elektrolysiert bei 60 bis 70 Grad mit einer Stromdichte von 0,7 bis 1 Ampère, bei 4,2 bis 5,6 Volt Spannung. Die Abscheidung des silberweissen Zinnniederschlages erfordert 3 bis $3^1/_2$ Stunden Zeit.

Infolge der Schwierigkeit, käufliches Zinnchlorür glatt in Lösung zu bringen, und um die Unannehmlichkeit der Handhabung von Zinnchlorid zu umgehen, empfiehlt es sich, zu elektrolytischen Versuchen Doppelsalze von Zinn mit Ammonium- oder Alkalichlorid herzustellen; das Chlorür wie das Chloriddoppelsalz ist in Wasser löslich.

Von den besprochenen und als brauchbar bezeichneten Methoden kommt für technisch-analytische Zwecke nur die Sulfosalzmethode

in Betracht. In der Regel erhält man Zinn bei der Analyse in Form von Zinnoxyd, was man einfacher direkt glüht und wägt, als nochmals für die Elektrolyse in Lösung bringt, oder aber Zinn wird als Sulfür oder Sulfid erhalten und dann ist die Methode mit Schwefelammon ganz am Platze. Auch bei der Trennung von Antimon, Arsen, Zinn, ist die letztgenannte Methode von technischer Wichtigkeit.

Gold.

Gold als Edelmetall ist aus sauren Lösungen abscheidbar. Gold fällt aus Lösungen mit freier Salzsäure, aber ebenso aus neutralen Goldchlorid-Lösungen oder den Goldchlorid-Doppelsalzen mit Natriumchlorid oder Ammonchlorid [Luckow[1]), Brugnatelli[2])]. Leider ist aus diesen Lösungen das Gold bei einigermassen starken Strömen nur in pulveriger Beschaffenheit und mit brauner Farbe zu erhalten.

Ähnlich wie bei Silber ist auch bei Gold hauptsächlich eine Lösung mit überschüssigem Cyankalium zum Zwecke der Ausscheidung in Verwendung [Elkington, Ruolz, de la Rive, Luckow, Smith und Moore[3])]. Man versetzt eine Goldchlorid-Lösung, die ungefähr 0,1 g Gold enthält, mit 1,5 g Cyankalium verdünnt und elektrolysiert mit Stromdichten von 0,1 Ampère. Die Goldfällung ist dann in ca. 10 bis 12 Stunden beendet. Bei der Elektrolyse setzt sich das Gold fest an das Platin der Elektrode, will man nachher nicht durch Behandlung mit Königswasser auch die Elektrodensubstanz angreifen, so muss man, ähnlich wie beim Zink angegeben, die Elektrode vorher mit einem Silber- oder Kupferüberzug versehen. Will man ohne den Überzug arbeiten, so löst man das Gold von der Elektrodenfläche, indem man die goldhaltige Fläche mit verdünnter Cyankaliumlösung bedeckt, einen Kupferstab als Kathode, die Goldfläche als Anode benutzt und elektrolysiert.

Gold zeigt nun mit Antimon und Zinn die Ähnlichkeit, sich in Alkalisulfid-Lösungen zu Doppelsalzen aufzulösen und aus diesen Lösungen durch den Strom abscheidbar zu sein. Hierzu eignet sich besonders das Natriumsulfid, während das Ammonsulfid-Doppelsalz keine quantitative Ausscheidung zu stande kommen lässt [Smith und

---

1) Zeitschr. f. anal. Chem. **19**. 14.
2) Phil. Magazin. **21**. 187.
3) Berichte. 1891. 2175.

Wallace[1])]. Man versetzt eine Goldchlorid-Lösung mit so viel gesättigter Natriumsulfid-Lösung, bis sich der entstandene Niederschlag wieder gelöst hat. Mit Strömen von 0,1 bis 0,2 Ampère erhält man in der auf ca. 125 ccm verdünnten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur festhaftende Niederschläge von glänzend gelber Farbe.

Aus Goldlösungen, die 5 ccm freie Phosphorsäure enthalten, ist mit Stromdichten von 0,08 bis 0,1 Ampère ebenfalls eine brauchbare Ausscheidung zu erzielen [Smith[2])], dasselbe gilt von der Natriumpyrophosphat-Lösung [Bersoz 1847 [3])].

Von den elektrolytischen Methoden kommen zum Gebrauche nur die Methode mit Cyankalium, und vielleicht noch die Sulfosalzmethode in Betracht. Man wird bei Goldelektrolysen immer als Kathode die kleine leichte Elektrode wählen, da die zu wägende Goldmenge in der Regel sehr gering ist.

Mit der in der Technik üblichen trockenen Goldprobe kann die Elektrolyse wegen der Schwierigkeit der Trennung von anderen Metallen nicht in Konkurrenz treten.

Platin.

Platin, welches ebenfalls zur Gruppe der Edelmetalle zählt, ist abscheidbar aus Lösungen mit freier Salz- oder Schwefelsäure. Sind die angewandten Ströme nicht äusserst schwach (unter 0,1 Ampère), so fällt das Metall nicht mehr in heller dichter Form, sondern als schwarzes, lose haftendes Pulver. Auch hier überzieht man vorher die Elektrode mit einer Silber- oder Kupferschicht. Zur Elektrolyse verwendet man Platinchlorid oder Kaliumplatinchlorid, dem man einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zusetzt [Classen und Halberstadt[4]), Rüdorff[5]), v. Miller und Kiliani[6])]. Eine Stromquelle von 2 Volt Spannung, also ein kleines Modell eines Akkumulators, genügt vollkommen, um die Abscheidung in der gewünschten Weise zu vollenden. Man erwärmt und elektrolysiert mit Stromdichten von 0,01 bis 0,03 Ampère bei 1,1 bis 1,7 Volt. Mengen von 0,2 bis 0,3 g Platin sind in 4 bis 5 Stunden ausgeschieden. Das Ende der

1) Proc. Chem. Soc. Frankl 3. 20. Berichte 1892. 779.
2) Americ. Chem. Journ. 1891. 13. 206. Chem. Ztg. Rep. 1891. 95.
3) Annal. Chem. Pharm. 1847. 65. 164.
4) Berichte 17. 2477.
5) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892. 696.
6) Lehrbuch der Analyse.

Ausscheidung ist nur durch Auffüllen und nochmaliges Einleiten des Stromes zu ermitteln.

Wie zur Ausscheidung von Gold ist auch für Platin ein Zusatz von Natriumphosphat und freier Phosphorsäure in Vorschlag gebracht worden [Smith[1]]. Man elektrolysiert mit Strömen von 0,07 Ampère. 0,1 g braucht 10 Stunden zur Abscheidung. Auch sind Versuche gemacht worden, das Platin aus Lösungen abzuscheiden, die mit Kalium- oder Ammonoxalat (Classen und Halberstadt l. c.) oder nur mit Oxalsäure [Wahl[2]] versetzt sind. Auch das Doppelsalz mit Cyankalium ist zur Abscheidung benutzt und verwendbar gefunden worden.

Eine praktische Bedeutung hat die elektrolytische Platinbestimmung nicht.

Palladium.

Aus einer Lösung mit freier Salpetersäure, ebenso aus einer solchen mit überschüssigem Ätznatron fällt Palladium gleichzeitig als Metall und als Oxyd [Schucht[3]]. Dagegen fällt Palladium aus allen Lösungen, die zur Abscheidung des Platins angegeben sind, als Metall, und zwar, wenn die Ströme sehr schwach sind, als dichter glänzender Niederschlag, andernfalls als schwarze pulverförmige Masse. Die Lösung des Doppelsalzes von Palladiumchlorid mit Kaliumchlorid wurde der Elektrolyse unterworfen bei Gelegenheit der Atomgewichtsbestimmung [Joly und Leidié[4]]. Palladium lässt sich aber auch aus ammoniakalischer Lösung abscheiden [Smith und Keller[5]]. Palladiumchlorid wird mit Ammoniak und Salzsäure versetzt und hierzu ein Überschuss von 20 ccm Ammoniak zugegeben. Nach dem Verdünnen elektrolysiert man mit Strömen von 0,07 bis 0,1 Ampère. Man lässt die Elektrolyse über Nacht gehen, wobei 0,2 bis 0,3 g Palladium ausgeschieden werden können.

Was bei Platin über die Verwendbarkeit der Methode gesagt ist, gilt auch für Palladium.

Iridium.

Über die Ausscheidung des Iridiums aus Lösungen durch den elektrischen Strom ist wenig bekannt. Es scheidet sich aus Lösungen,

1) Americ. Chem. Journ. 1891. 13. 206. Berichte Ref. 1891. 375.
2) Journ. Frankl. Inst. 130. 62. Zeitschr. f. angew. Chem. 1890. 455.
3) Berg- u. Hüttenztg. 1880. 39. 121.
4) Compt. rend. 116. 146. Zeitschr. f. anorg. Chem. 3. 476.
5) Americ. Chem. Journ. 1890. 12. 252.

die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert sind, fest haftend in schön metallischer Form aus [Schucht[1]]. Dagegen fällt Iridium aus Lösungen mit phosphorsaurem Natrium und freier Phosphorsäure nicht aus, was zu Trennungsversuchen von Platin und Palladium benutzt worden ist [Smith[2]].

Rhodium.

Vom Rhodium ist nicht mehr zu sagen als vom Iridium. Aus schwach schwefelsaurer Lösung ist das Metall ebenfalls abscheidbar [Joly und Leidié[3]]; auch das Sesquichlorid mit Alkalichlorid und Salzsäure versetzt, lässt sich durch den Strom zerlegen. Eine Rhodiumnatriumchlorid-Lösung mit phosphorsaurem Natrium und Phosphorsäure versetzt, giebt eine vollständige Abscheidung des Metalles [Smith[2]].

Thallium.

Thallium ähnelt in vieler Beziehung dem Blei. Es hat die Eigenschaft, aus gewissen Lösungen als Metall und als Oxyd auszufallen. Aus anderen Lösungen ist es wohl möglich, die Elektrolyse so zu leiten, dass sich nur Metall an der Kathode abscheidet, dieser Metallniederschlag ist aber wegen seiner grossen Oxydierbarkeit nicht zur Wägung und Bestimmung der Metallmenge geeignet. Der Versuch, eine reine Superoxydausscheidung zu erzielen, ähnlich wie beim Blei, gelingt unter Umständen aus salpetersaurer Lösung [Schucht[4]]. Diese Abscheidung ist aber für quantitative Zwecke nicht verwendbar. In neutraler und schwefelsaurer Lösung ist die Fällung unvollständig, in salpetersaurer erfolgt die Abscheidung meist an beiden Elektroden, ebenso in alkalischer und ammoniakalischer Lösung. Aus dem durch Zusatz von Cyankalium hergestellten Doppelcyanid und aus dem Doppeloxalat mit Ammonoxalat fällt mit Strömen von 0,1 Ampère alles Thallium als Metall an der Kathode, lässt sich aber nicht ohne Oxydation waschen nnd trocknen. In diesem Falle kann man sich dadurch helfen, dass man in einer geeigneten Vorrichtung das ausgeschiedene Metall mit Salzsäure zusammenbringt und die Menge des durch das Thallium freigewordenen Wasserstoffes bestimmt [Neumann[5]]. Die elektrolytische Thalliumbestimmung ist also immer etwas umständlich.

1) Berg- u. Hüttenztg. 1880. **39.** 122.
2) Americ. Chem. Journ. 1892 **14.** 435. Chem. Ztg. Rep. 1892. 347.
3) Compt. rend. 1891. 112. 793. Chem. Ztg. Rep. 1891. 143.
4) Berg- u Hüttenztg. 1880. **39.** 121.
5) Berichte **21.** 356.

Wismut.

Wismut gehört ebenfalls zu jenen Metallen, welche bei der Einwirkung des elektrischen Stromes sich sowohl als Metall, aber auch gleichzeitig als Oxyd abscheiden. Aus Lösungen neutraler Salze fällt an der Kathode Metall an der Anode gelbe Wismutsäure [Schucht[1])]. Die Abscheidung lässt sich nun nicht so leiten, dass gar kein Metall ausfällt, wohl aber lassen sich umgekehrt Lösungen finden, aus denen nur Metall fällt. Die Metallabscheidungen des Wismuts kranken aber alle an dem Fehler, dass sich das Metall mit silberweisser Farbe nur in äusserst geringen Mengen, und auch da nur ausnahmsweise einmal abscheidet. Die schwarze Farbe des Niederschlages wäre nun an und für sich kein Hindernis für Wägung des Metalles, das abgeschiedene schwarze Metall ist aber eine Art Schwamm, ein lockeres Pulver, welches nicht fest an der Elektrode haftet. Es liegen zwar Versuche vor, welche bestätigen, dass die sorgfältig ausgeführte Elektrolyse trotz der schwarzen Abscheidung mit anderen analytischen Methoden übereinstimmende Resultate liefert, man muss aber solche pulverige Abscheidungen immer mit Misstrauen betrachten.

Eine Wismutsulfat-Lösung, die 0,15 Wismut enthält, mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, auf 150 ccm verdünnt und mit einem Strome von 0,3 Ampère zersetzt, ergiebt in ca. 3 Stunden einen ziemlich festhaftenden Niederschlag, der sich mit Vorsicht auswaschen läst [Smith und Knerr[2]), Thomas und Smith[3])]. Auch aus Lösungen mit freier Salpetersäure, 5 ccm, ist ein fester Niederschlag zu erzielen [Wieland[4])], aber nur, wenn man mit der Stromdichte unter 0,05 Ampère bleibt. Nach anderen Erfahrungen [Smith und Saltar[5])] soll nur so viel Salpetersäure genommen werden, als eben zur Lösung des basischen Salzes erforderlich ist. Im anderen Falle scheidet sich an der Anode das oxydische Produkt ab. Das Ende der Ausscheidung ist mit Schwefelwasserstoff zu ermitteln.

Man hat auch versucht, aus dem Ammonoxalat-Doppelsalz oder dem Kaliumoxalat-Doppelsalz eine bessere Ausscheidung zu erhalten

1) Berg- u. Hüttenztg. 1880. 39. 121.
2) Americ. Chem. Journ. 1886. 8. 206.
3) Ebendaselbst 1883. 5. 1883. Zeitschr. f. anal. Chem. 23. 413.
4) Berichte 17. 1612.
5) Zeitschr f. anorg. Chem. 1893. 3. 416.

[Classen und v. Reiss[1]), Classen und Eliasberg[2]), Vortmann[3])]. Die Methode leidet aber zunächst an dem Nachteil, dass Wismutoxalat nur in sehr geringer Menge in überschüssigem Ammonoxalat löslich ist, dann aber treten auch hierbei oxydische Abscheidungen an der Anode auf. Die Methode mit pyrophosphorsaurem Natrium und Ammoniak (Brand l. c.) giebt unbrauchbare Resultate, ebenso der Rüdorffsche Vorschlag, die Wismutlösung mit einer ganzen Auswahl von Chemikalien zu versetzen, nämlich Kaliumoxalat, Kaliumsulfat und Natriumpyrophosphat. Vorgeschlagen sind noch saure und alkalische Lösungen mit Citronensäure [Thomas und Smith, Schmucker[4]), Smith und Frankel[5])], und saure und ammoniakalische Lösungen mit Weinsäure.

Keine dieser Methoden giebt wirklich befriedigende Resultate. Man muss deshalb, wenn man die elektrolytische Wismutbestimmung verwenden will, zu dem Hilfsmittel greifen, das Wismut mit Quecksilber zusammen als Amalgam auszufällen, wie das näher bei dem Kapitel Amalgame besprochen werden wird.

Uran, Molybdän, Magnesium, Aluminium, Chrom, Calcium, Baryum, Strontium, Kalium, Natrium.

Uran und Molybdän lassen sich nicht als Metalle, sondern nur in Form ihrer Oxyde zur Abscheidung bringen, und häufig als solche nur unvollständig.

Magnesium, Aluminium und Chrom scheiden sich aus wässerigen Salzlösungen von den üblichen Konzentrationen und unter den für die Elektrolyse gebräuchlichen Stromverhältnissen niemals als Metalle ab, höchstens fallen Hydroxyde aus.

Die Alkalien bleiben ganz unverändert.

Die alkalischen Erden fallen aus salz- oder salpetersauren Lösungen nicht aus, dagegen werden beim Vorhandensein organischer Säuren durch deren Zersetzung Karbonate oder Hydroxyde gebildet, die sih dann als Flocken abscheiden.

Amalgame.

Im theoretischen Teile ist darauf hingewiesen worden, dass aus Lösungen, die mehrere Salze enthalten, unter Umständen Metall-

1) Berichte **14.** 1620.
2) Berichte **19.** 326.
3) Berichte **24.** 2750.
4) Zeitschr. f. anorg. Chem. **5.** 199.
5) Americ. Chem. Journ. **12.** 428.

gemische, Legierungen, ausgeschieden werden können. Dieses Verfahren hat auch technische Verwendung gefunden, z. B. bei dem galvanischen Überziehen von Metallen mit Messing. Auch für analytische Zwecke macht man von dieser Möglichkeit Gebrauch; namentlich sind es Quecksilberchlorid-Lösungen, die man mit anderen Metallsalz-Lösungen mischt, um als Ausscheidung ein Amalgam zu erhalten. C. Luckow[1]) hat wohl zuerst Versuche hierüber angestellt. Ganz besonders hat sich aber Vortmann[2]) mit dieser Amalgam-Ausscheidung befasst und das Verhalten mehrerer Metalle zu Quecksilber bei der gemeinsamen elektrolytischen Ausscheidung studiert. Die Absicht dabei war, zu ermitteln, ob nicht Metalle, die sonst nur mangelhafte Niederschläge liefern, vielleicht bei der Amalgam-Methode brauchbarere Resultate geben.

Versuche, die Metalle als Amalgam zu fällen, nimmt man, ebenso wie die Quecksilber-Ausscheidungen, am besten in einer Schale vor.

Zinkamalgam. Luckow empfiehlt schwach schwefelsaure Zinklösung mit der gleichen Menge Quecksilberchlorid zu versetzen und beide zu elektrolysieren. Ein grosser Überschuss von Säure kann die Ausscheidung völlig aufheben. Vortmann benutzt sowohl die Ammonoxalat-Lösung, als auch ammoniakalische Ammontartrat-Lösungen. Er erhält bei der ersteren Methode, wenn so viel Quecksilber zum Zinksalz gesetzt ist, dass die Mengen von Zink zu Quecksilber sich wie 1:2 bis 3 verhalten, ein silberweisses Zinkamalgam. Für letztere Form der Lösung sind mindestens 3 Teile Quecksilber auf 1 Teil Zink erforderlich, wenn die Abscheidung nicht schwammig werden soll. Man bringt also zur Ausführung eines Versuches die abgewogenen Mengen Zinksulfat oder Zinkchlorid und Quecksilberchlorid in Lösung und versetzt mit den angegebenen Reagentien, und elektrolysiert wie bei der Elektrolyse der einzelnen Metalle angegeben ist.

Die Methode der Amalgamabscheidung ist für Zink nicht zu empfehlen, weil die Platinschale dabei sehr leidet. Die Abnahme an Gewicht kann bei jedem einzelnen Versuche bis 5 cg steigen.

Kadmiumamalgam. Hierfür hat Vortmann dieselben Lösungen wie bei Zink in Vorschlag gebracht. Infolge der geringen Löslichkeit des Kadmiumammonoxalates ist die Methode nur für kleinere

---

1) Zeitschr. f. anal. Chem. **19**. 1.

2) Berichte **24**. 2752. 1891.

Mengen von Kadmium brauchbar. Bei mehr als 0,3 g Metall ist die ammoniakalische Tartratlösung zu wählen. Kadmiumnitrat oder -sulfat und Quecksilberchlorid werden gelöst, 3 g Weinsäure und überschüssiges Ammoniak hinzugegeben und nach der nötigen Verdünnung elektrolysiert. Enthielt die Lösung so viel Quecksilberchlorid, dass 4 bis 5 Teile Quecksilber auf 1 Teil Kadmium kommen, so ist das nachstehende Amalgam hart, bei einem Verhältnisse von 8:1 teilweise flüssig.

Bleiamalgam. Zur Bleiamalgam-Erzeugung eignen sich Lösungen von Bleisalzen und Quecksilberchlorid, die mit 3 bis 5 g Natriumacetat, Kaliumnitrit und einigen Kubikcentimetern Essigsäure versetzt sind. Es lässt sich auch eine schwach salpetersaure Lösung verwenden, der man aber ebenfalls Kaliumnitrit zusetzen muss, um die Superoxydbildung von Blei zu verhindern. Auch alkalische Flüssigkeiten, bestehend aus den Lösungen beider Salze, mit Zusatz von Weinsäure, überschüssiger Natronlauge und Jodkalium, giebt Amalgam ohne Superoxydbildung. Das letztere Verfahren ist insofern unangenehm, als sich bei der Zersetzung des Jodkaliums an der Anode Jod abscheidet, welches dann als blasiger Klumpen auf der Lösung schwimmt.

Das Bleiamalgam ist in trockenem Zustande luftbeständig; feucht dagegen oxydiert es sich sehr leicht. Man muss daher rasch mit Wasser und Alkohol waschen, durch Anblasen trocknen und im Exsiccator aufheben. Die Resultate sind befriedigend. Es liegt aber für praktische Zwecke kein Grund vor, bei Bleibestimmungen die Amalgam-Methode anstatt der so einfachen und eleganten Bestimmung als Superoxyd (S. 132) zu wählen.

Wismutamalgam. Wismut ist dasjenige Metall, für welches es als Vorteil gelten muss, dass die Möglichkeit der Fällung als Amalgam vorhanden ist, da ja sonst Wismut nur in äusserst geringen Mengen und dabei fast nie als metallglänzender Niederschlag erhalten werden kann. Die Abscheidung als Amalgam gestattet grössere Mengen (0,6 bis 0,7 g *Bi*) niederzuschlagen. Die gemischte Lösung von Wismut- und Quecksilbersalz kann nun in verschiedener Weise der Zersetzung unterworfen werden. Die Form des Ammonoxalat-Doppelsalzes eignet sich nicht dafür. Bei der Verwendung der salpetersauren Lösung muss so viel Säure verwendet werden, dass das basische Salz gelöst bleibt. Ein zu grosser Überschuss an Säure bewirkt, dass sich etwas Wismutsäure an der Anode abscheidet. Man löst also 0,5 g Wismutoxyd und 2 g Quecksilberoxyd in der

nötigen Menge Salpetersäure und elektrolysiert. Man kann dabei starke Ströme bis 1 Ampère benutzen; die Elektrolyse geht bei gewöhnlicher Temperatur und 3,5 Volt Spannung vor sich. Ist die zugesetzte Quecksilbermenge so gross, dass mindestens 4 Teile Quecksilber auf 1 Teil Wismut kommen, so entsteht ein silberweisses Amalgam. Das Ende der Ausfällung ist mit Schwefelammonium zu ermitteln. Man wäscht dann, ohne den Strom zu unterbrechen, aus und trocknet in der angegebenen Weise. Das Wismutamalgam ist luftbeständig und wenig empfindlich gegen Erwärmung. Ist zu wenig Quecksilber vorhanden, so scheidet sich schwarzes Wismut auf dem Amalgam ab. Um auf alle Fälle der Ausscheidung von oxydischem Wismut an der Anode vorzubeugen, welches, wenn einmal ausgeschieden, sich meist nicht wieder löst, versetzt man den Elektrolyten mit etwas Weinsäure.

Sollte beim Lösen des Amalgams ein dunkler Rand am Platin haften bleiben, so versucht man, denselben durch Glühen zu entfernen oder dadurch, dass man, wie bei Quecksilber angegeben, in verdünnter Salpetersäure die betreffende Platinelektrode als Anode benutzt und einen Kupferstreifen zur Kathode macht.

Vortmann verwendet auch salzsaure Lösungen. Er versetzt die Lösung der beiden Salze mit Salzsäure und Kaliumjodid, bis eine klare Flüssigkeit entsteht. Bei der Elektrolyse scheidet sich wieder Jod in Form einer blasigen Masse auf der Oberfläche ab. Um bei Anwendung salzsaurer Lösung einen zu grossen Säureüberschuss zu vermeiden, versetzt Vortmann die Lösung von Quecksilberchlorid und Wismutchlorid mit Salzsäure und giebt hierzu 50 ccm 96proz. Alkohol, in dem sich die beiden Salze lösen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird elektrolysiert. Man erhält einen spiegelnden Überzug von Wismutamalgam. Die anzuwendenden Mengenverhältnisse sind: 0,2 bis 0,8 Wismutoxyd, 1 bis 2 g Quecksilberchlorid und die zur Lösung des Wismuts nötige Menge Salzsäure, ausserdem 50 ccm Alkohol. Die Methode gab gute Resultate.

Für praktische Zwecke wird man, abgesehen von der Abneigung gegen die Elektrolyse salzsaurer Lösungen, meistenteils die Ausscheidung des Wismutamalgams aus der salpetersauren Lösung vornehmen, da doch sehr häufig salpetersaure Lösungen bereits vorliegen oder sich leicht herstellen lassen. Jedenfalls aber ist es eine Annehmlichkeit, dass die Amalgam-Methode als Ersatz der mangelhaften Wismut-Metallabscheidung gebraucht werden kann.

Antimonamalgam. Da früher die elektrolytische Bestimmung des Antimons Schwierigkeiten machte, so versuchte man ebenfalls, das Antimon als Amalgam abzuscheiden und zu bestimmen, indem man eine mit Natriumsulfid versetzte Lösung beider Salze der Zersetzung unterwarf. Nachdem aber jetzt Antimon in so einfacher und leichter Weise und in genügend grossen Mengen schnell ausgefällt werden kann, so ist die Amalgam-Methode überflüssig geworden.

Arsen fällt bei Abscheidungs-Versuchen als Amalgam nur unvollständig.

Aus dem eben Besprochenen geht hervor, dass die Bestimmungen der Metalle als Amalgame jetzt eigentlich nur noch für Wismut von einiger Bedeutung sind.

C. Trennung der Metalle.

Im ersten Abschnitt, Kapitel 7, ist bereits gezeigt, dass beim Vorhandensein von mehreren Metallsalzen in einer Lösung beim Einleiten des Stromes je nach den Umständen die verschiedenen Metalle zusammen als Legierung ausfallen, oder dass nur einzelne abgeschieden werden können, während andere in Lösung bleiben. Für analytische Zwecke handelt es sich nun hauptsächlich darum, zu untersuchen, unter welchen Bedingungen aus Gemischen nur bestimmte Metalle ausfallen. Die Arten der Trennung, die auf dem Wege der Elektrolyse solcher Gemische möglich sind, lassen sich in vier Gruppen zusammenfassen.

I. Gruppe. Trennung der Metalle aus Gemischen zweier oder mehrerer Metalle, indem das eine Metall an der Kathode, das andere als Superoxyd an der Anode abgeschieden wird. Eine solche praktisch viel verwendete Trennung ist diejenige des Kupfers von Blei in salpetersaurer Lösung.

II. Gruppe. Trennung verschiedener Metalle durch Einhaltung einer gewissen Maximalgrenze der Spannung des elektrolysierenden Stromes (s. S. 26). Da die Zersetzungspunkte der verschiedenen Salze verschieden hoch liegen, so lassen sich einzelne Metalle, wenn der Abstand der beiden Zersetzungspunkte genügend weit auseinanderliegt, durch Ströme von bestimmten Verhältnissen trennen, indem das eine Metall durch den Strom zur Ausscheidung gebracht wird, das andere

aber als Salz in Lösung bleibt, da der Strom mit seiner Spannung unterhalb derjenigen bleibt, die zur Zersetzung dieses Salzes nötig wäre (Kiliani, Freudenberg).

III. Gruppe. Die Trennung wird dadurch bewirkt, dass man absichtlich den Zersetzungspunkt des einen Metallsalzes erhöht, indem man das Metall in eine höhere Oxydationsstufe überführt, oder durch Zusatz anderer Salze komplexe Verbindungen erzeugt, wodurch das Metall in den Anionkomplex geht und nur mit erhöhter Spannung sekundär oder überhaupt nicht abgeschieden wird. Beispiele hierfür sind Trennung des Antimons von Arsen aus Natriumsulfid, indem man das Arsen vorher in Arsensäure überführt. Für den Fall der komplexen Salze kann die Trennung des Eisens und Kobalts von Zink nach Zusatz von Kalilauge als Beispiel gelten.

IV. Gruppe. Die Trennung verschiedener Metalle wird möglich durch den Zusatz starker Mineralsäuren, wodurch die Ausscheidung von Eisen, Kobalt, Nickel, Kadmium, Zink verhindert wird. Da immer dasjenige Metall zuerst zur Ausscheidung gelangt, welches hierzu die geringste elektromotorische Kraft erfordert, so werden auch hier die edleren Metalle: Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, zuerst ausfallen; sind diese ausgefällt, so erfolgt bei reichlichem Säureüberschuss nur eine Ausscheidung des Säurewasserstoffs, während die positiveren Metalle nicht zur Abscheidung gelangen.

Es sind nun nicht für jedes Metall alle diese Trennungsarten anwendbar, auch sind die einzelnen Gruppen der Trennungen nicht immer scharf auseinander zu halten, manchmal gelangen auch Kombinationen aus mehreren der besprochenen Trennungen zur Anwendung. Hat man z. B. Kupfer, Zink, Blei, Eisen, also ein bleihaltiges Messing in Lösung, so erfolgt die Trennung in salpetersaurer Lösung von Kupfer und Blei in der bei I. angegebenen Weise, gleichzeitig geht die Trennung des Kupfers von Zink, Eisen, nach IV. vor sich, d. h. letztere bleiben in Lösung und werden dann aus der entkupferten Lösung besonders bestimmt.

Die verschiedenen möglichen Trennungen werden bei den einzelnen Metallen besprochen. Die angegebenen Stromstärken sind wieder auf 100 qcm Kathoden- oder Anodenfläche bezogen, auch wenn nichts Besonderes darüber angegeben ist. Sind die anzuwendenden Salzmengen der einzelnen Metalle nicht angegeben, so gelten die bei der Besprechung der Ausscheidung der einzelnen Metalle gemachten Angaben. Dasselbe gilt von der Beschaffenheit und der Behandlung der Metallniederschläge.

Kupfer.

Kupfer als eines der edleren Metalle, fällt sehr leicht bei der Elektrolyse, wie S. 96 gezeigt wurde, aus Lösungen mit freien Mineralsäuren in brauchbarer Form. Diese Eigenschaft bietet die Möglichkeit, hierauf eine Trennung von den Metallen Zink, Eisen, Nickel, Kadmium aufzubauen; auch muss auf diese Weise eine Trennung von den als Superoxyd abscheidbaren Metallen ausführbar sein.

Kupfer von Zink.

Die Trennung beider Metalle geht aus verschiedenen Lösungen mit freien Säuren vor sich, vorausgesetzt, dass auch genügend freie Säure vorhanden ist. Am besten eignen sich Zusätze von Mineralsäuren zu der Lösung beider Salze. Im Gebrauch sind Salpeter- und Schwefelsäure. Man versetzt die Lösung von je 0,5 g Zinksulfat und Kupfersulfat, mit 1 bis 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt auf ca. 150 ccm und elektrolysiert mit Stromdichten von 0,5 bis 1 Ampère. Die Spannung beträgt 2,5 bis 2,8 Volt. Man kann die Elektrolyse bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen, oder auch in der auf ca. 50 Grad erwärmten Lösung. Die Ausfällung des Kupfers ist in $1^1/_2$ bis 2 Stunden beendet. Die letzten Spuren von Kupfer bleiben jedoch hartnäckig in Lösung, wodurch die Dauer der Elektrolyse in die Länge gezogen wird. In Bezug auf die Eigenschaften und die Behandlung des Niederschlages gilt dasselbe, was bei Kupfer (S. 107) gesagt ist. Die restierende saure Zinklösung wird nach Entfernung des Kupfers neutralisiert und das Zink nach einer bei »Zink« angegebenen zuverlässigen Methode zur Abscheidung gebracht und bestimmt. Wurde die Kupferbestimmung in einer Schalenelektrode vorgenommen und ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, so ist das entstandene grosse Flüssigkeitsvolum entsprechend einzuengen, um nach dem Zusatz der nötigen Salze wieder in der gewogenen, verkupferten Schale der Elektrolyse unterworfen werden zu können. Ist die Elektrolyse mit dem Platinkonus in einem Becherglase ausgeführt worden, so erspart man das Eindampfen der Lösung und kann die Elektrolyse direkt fortsetzen.

Anstatt Schwefelsäure zur Trennung beider Metalle zu verwenden, lässt sich auch Salpetersäure gebrauchen. Die Abscheidung des Kupfers geht etwas langsamer vor sich. Man versetzt die Lösung der beiden Sulfate mit ca. 5 ccm starker Salpetersäure, erwärmt die auf ca. 150 ccm verdünnte Lösung auf ungefähr 50 Grad und elektrolysiert mit 0,5 bis 1 Ampère Stromdichte, bei einer

Spannung von 2,5 bis 3 Volt. Die Ausscheidung dauert rund 3 Stunden. Da sich nun Salpetersäure bei der Elektrolyse des Kupfers teilweise in Ammoniak umwandelt, so kann durch die Bildung von salpetersaurem Ammon die Flüssigkeit aufhören sauer zu reagieren, wenn die Dauer übermässig verlängert wird, oder von vornherein zu wenig Säure genommen war. In diesem Falle kann auch Zink mit dem Kupfer abgeschieden werden. Die übrigbleibende kupferfreie Flüssigkeit ist nach der Neutralisation infolge des Gehaltes an Nitraten nicht direkt zur Abscheidung des Zinkes zu gebrauchen, will man gute metallische Niederschläge erzielen. Am vorteilhaftesten ist es, die Nitrate mit Schwefelsäure abzudampfen und das entstandene Sulfat dann in eine der bei Zink angegebenen, für die elektrolytische Abscheidung brauchbaren Salzformen überzuführen. Die Ausführung der Elektrolyse ist dann die gleiche, wie dort angegeben.

Smith empfiehlt zur Trennung von Kupfer und Zink die Lösung der beiden Sulfate mit 30 ccm gesättigter Natriumphosphat-Lösung und 3 ccm Phosphorsäure zu versetzen und zur Elektrolyse ganz schwache Ströme zu verwenden. Das Kupfer fällt ebenfalls zunächst allein aus. Die Fällung geht sehr langsam von statten und steht an Einfachheit den beiden erstgenannten Methoden mit Schwefel- und Salpetersäure nach.

Classen[1]) verwendet zur Trennung von Kupfer und Zink seine Oxalatmethode, indem die beiden Salze durch Zusatz von Ammonoxalat in die betreffenden Doppeloxalate übergeführt und in neutraler oder schwach saurer Lösung elektrolysiert werden. Zur Ausfällung werden zwei nebeneinander geschaltete Bunsenelemente, also eine Spannung von rund 2 Volt, angegeben. Die Methode leidet an den bei der Oxalatmethode zur Kupferbestimmung (S. 112) besprochenen Mängeln.

Die elektrolytische Trennung von Kupfer und Zink findet praktische Verwendung bei der Analyse von Messing, worauf noch im letzten Abschnitt bei den angewandten Beispielen hingewiesen werden wird. Jedoch sind in diesem Falle nur die beiden zuerst angegebenen Trennungsmethoden aus der schwefel- oder salpetersauren Lösung in Gebrauch.

Kupfer von Eisen.

Die Scheidung beider Metalle lässt sich, ebenso wie die vorher ausgeführte Trennung von Kupfer und Zink, aus sauren Lösungen

1) Berichte. 17. 2467.

bewerkstelligen. Am geeignetsten erweist sich in diesem Falle wieder eine Lösung mit freier Schwefelsäure. Man löst Ferrosulfat und Kupfersulfat in Mengen von ungefähr 1 g in Wasser, versetzt mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt auf 150 ccm und elektrolysiert bei Zimmertemperatur mit 1 Ampère Stromdichte, bei einer Spannung von 2,75 bis 3 Volt. In 2 bis $2^1/_2$ Stunden ist alles Kupfer ausgeschieden. Man wäscht ohne Stromunterbrechung aus, dampft die abgegossene Flüssigkeit auf ein passendes Volum ein, neutralisiert (bei Benutzung der Mantelelektrode ohne einzudampfen), mit Ammoniak, löst 4 bis 6 g Ammonoxalat in der Flüssigkeit und leitet die Elektrolyse mit 1 bis $1^1/_2$ Ampère Dichte und 3,4 bis 3,8 Volt Spannung bei 30 bis 40 Grad ein. Das vorhandene Eisen ist in 3 bis 4 Stunden abgeschieden. Die erhaltenen Resultate sind gut. Das bei der Neutralisation entstehende Ammoniumsulfat ist der Abscheidung des Eisens aus dem Ammonoxalat-Doppelsalz nicht hinderlich.

Giebt man zu den Lösungen beider Salze 5 ccm starke Salpetersäure, verdünnt auf das übliche Volum und elektrolysiert mit Stromdichten von 1 Ampère bei gewöhnlicher Temperatur und 2,9 bis 3,3 Volt, so erreicht die Kupferausfällung in 4 bis 5 Stunden ihr Ende. Man wäscht ohne Stromunterbrechung aus. Neutralisiert man einfach die kupferfreie Eisenlösuug mit Ammoniak, setzt wie vorher 4 bis 6 g Ammonoxalat hinzu und versucht nun, das Eisen auszufällen, so bildet sich während der Elektrolyse eine Ausscheidung von Flocken von Eisenhydroxyd, die wieder durch Oxalsäure in Lösung zu bringen sind, was immer störend ist. Meist aber ist die Ausscheidung des Eisens unvollständig. Man ist also genötigt, bei Verwendung salpetersaurer Lösungen nach der Ausscheidung des Kupfers in der rückständigen Lösung die Salpetersäure durch Verdampfen mit Schwefelsäure erst zu entfernen.

Classen verwendet zur Scheidung des Kupfers von Eisen wieder seine Oxalatmethode. Eine Lösung, welche beide Sulfate und 6 bis 8 g Ammonoxalat in 150 ccm enthält, wird mit Oxalsäure (oder andern organischen Säuren, wie Weinsäure, Essigsäure) versetzt und davon auch während der Elektrolyse immer nachgesetzt, so dass die Lösung immer sauer reagiert; in diesem Falle scheidet sich nur Kupfer aus. Die Stromdichte beträgt 1 Ampère, die Spannung 2,9 bis 3,4 Volt bei einer Temperatur von 50 bis 60 Grad. Die Ausfällung des Kupfers bei Anwendung von 1 g Sulfat nimmt 3 Stunden in Anspruch. Wird während der Elektrolyse die vor-

handene freie Säure (namentlich leicht Oxalsäure) zersetzt, ohne dass von neuem für einen Überschuss gesorgt wird, so scheidet sich sofort Eisen auf dem Kupferniederschlage ab. Ist die Kupferabscheidung regelrecht zu Ende geführt, so neutralisiert man einfach die vorhandene Säure (wenn Eisen bestimmt werden soll, darf vorher zum Ansäuern nur Oxalsäure verwandt werden) mit Ammoniak und führt die Elektrolyse mit 1,0 bis 1,5 Ampère und 3 bis 3,3 Volt bei gewöhnlicher Temperatur aus, die in ca. 3 Stunden beendet ist. Die Methode erfordert eine stete Beaufsichtigung und giebt nicht immer die gewünschten Resultate.

Vortmann versetzt bei grossen Eisenmengen die schwefelsaure Lösung beider Salze mit Ammonsulfat und Ammoniak. Es fällt natürlich Eisenhydroxydul bezw. Eisenhydroxyd in Flocken aus, was dem Kupferniederschlage nichts schaden soll. Zur Ausfällung werden Stromdichten von 0,1 bis 0,6 verwandt. Abgesehen davon, dass man überhaupt nicht gern Lösungen elektrolysiert, in denen Niederschläge suspendiert sind, ist bei dieser Methode doch nicht ausgeschlossen, dass etwas Eisen mit dem Kupfer fällt.

Auch für die Trennung von Kupfer und Eisen hat Smith eine Lösung beider Salze mit Zusatz von phosphorsaurem Natrium und freier Phosphorsäure in Vorschlag gebracht; hiervon gilt dasselbe, was bei der Trennung des Kupfers von Zink über diese Methode gesagt wurde.

Die Betrachtungen der einzelnen Trennungsmethoden ergeben wieder, dass die Elektrolyse von Lösungen mit freier Schwefelsäure zur Trennung von Kupfer und Eisen bei weitem die einfachste und sicherste Methode ist.

Dabei darf nicht vergessen werden zu bemerken, dass die Scheidung beider Metalle auf Schwierigkeiten stösst, sobald die vorhandene Eisenmenge sehr gross wird. Dies gilt namentlich von salpetersaurer Lösung. Das abgeschiedene Kupfer löst sich teilweise wieder auf. Die Fällung bleibt unvollständig [Schweder[1])].

Kupfer von Kobalt oder Nickel.

Die Trennung des Kupfers von Nickel oder von Kobalt lässt sich in ganz derselben Weise ausführen, wie die Trennungen des Kupfers von Zink und von Eisen, d. h. aus Lösungen der Salze, die mit einem Überschuss freier Mineralsäuren versetzt sind. Es fällt dann

1) Berg- und Hüttenztg. 36. 5. 11. 31.

nur Kupfer aus. Auch hier erweist sich wieder die Verwendung von freier Schwefelsäure als Zusatzmittel als ganz besonders geeignet. Man löst wieder je 1 g Kupfersulfat und Nickelsulfat oder Kobaltsulfat in der nötigen Menge Wasser, versetzt mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt auf 150 ccm und elektrolysiert mit Stromdichten von ungefähr 1 Ampère bei gewöhnlicher Temperatur; in $2^1/_2$ bis 3 Stunden ist das Kupfer aus der Lösung entfernt. Die sonstige Behandlung ist die gleiche, wie bei Kupfer-Zink, Kupfer-Eisen angegeben ist. Anstatt des Schwefelsäurezusatzes kann man auch 5 ccm Salpetersäure hinzugeben. Die Ausscheidung des Kupfers geht dann unter annähernd denselben Bedingungen vor sich. Das Kupfer fällt aus beiden Lösungen vollkommen nickelfrei. Vorzuziehen ist von beiden Methoden diejenige mit Schwefelsäure. Man hat nämlich nach dem Auswaschen die von Kupfer befreite Lösung nur mit einem Überschusse von Ammoniak zu versetzen, zu erwärmen und mit starken Strömen, wie bei Nickel angegeben, zu elektrolysieren. Die kupferfreie Lösung ist also direkt nach Ammoniakzusatz zur Ausfällung des Kobaltes oder Nickels fertig. Die salpetersaure Lösung muss erst, um nachherige Störungen auszuschliessen, durch Schwefelsäure in Sulfatlösung übergeführt werden.

Auch zur Trennung von Kupfer und Nickel oder Kobalt empfiehlt Classen die Anwendung der Ammonoxalat-Doppelsalze mit Zusatz freier Oxalsäure oder Weinsäure. Eine quantitative Trennung der beiden Metalle lässt sich aber nur dann erreichen, wenn die Spannung von 1,3 Volt nicht überschritten wird. Bei höheren Spannungen fällt eine Legierung beider Metalle. Infolge der niederen Spannung ist auch die mögliche Stromstärke nur sehr gering, die Kupferfällung nimmt ziemlich lange Zeit in Anspruch, für 0,25 g Kupfer sind ca. 4 Stunden erforderlich [Heydenreich[1])]. Die Kupferausscheidung aus einer mit Ammonoxalat versetzten Kupferlösung beginnt aber erst bei 1,1 Volt, der einzuhaltende Spielraum der Spannung ist also sehr gering. Die Methode muss also als umständlich bezeichnet werden. Die Trennung des Kupfers von Kobalt verläuft genau unter denselben Bedingungen. Die von Kupfer befreite Nickeloxalat-Lösung ist nach Neutralisation der Säure mit Ammoniak auch direkt zur Ausscheidung des Nickels bereit.

Smith hat auch zur Trennung von Kupfer und Nickel-Kobalt die saure phosphorsaure Natriumlösung wie für die anderen Trennungen

1) Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1894. 1. 290.



des Kupfers von Zink, Eisen, in Vorschlag gebracht. Das dort Gesagte gilt auch hier.

Für praktische Zwecke kommt nur die Trennung der Metalle Kupfer von Nickel oder Kobalt aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung in Betracht. Merkwürdigerweise war es auch gerade diese Form der Lösung, aus der zuerst W. Gibbs 1864[1]) die beiden Metalle bei der Untersuchung von Münzmetall (Nickelmünzen) trennte und damit die Anwendbarkeit der Elektrolyse für praktische analytische Zwecke bewies.

Kupfer von Kadmium.

Man sollte annehmen, dass das Kadmium, welches seinen Eigenschaften nach und auch bei der Elektrolyse dem Zink sehr ähnlich sich verhält, auch bei der Trennung von Kupfer von demselben analog dem Zink ohne weitere Schwierigkeiten zu trennen sein müsste, wenn nur die Lösung der beiden Salze die nötige Menge freie Mineralsäure aufweist. Diese Annahme ist nur in beschränktem Masse richtig. Aus salpetersaurer Lösung geht die Abscheidung glatt von statten. Man löst 0,3 bis 0,5 g Kadmiumsulfat, 1 g Kupfersulfat, setzt 5 ccm Salpetersäure hinzu, verdünnt auf 150 ccm und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strome von 0,8 bis 1 Ampère. Die Spannung beträgt 2,8 bis 2,9 Volt. In $4^1/_2$ Stunden ist alles Kupfer kadmiumfrei ausgefallen. Dasselbe Resultat ist zu erzielen, wenn man 10 ccm Salpetersäure hinzugiebt und dann mit geringen Stromdichten von 0,2 bis 0,3 Ampère bei 1,9 bis 2,2 Volt die Ausscheidung über Nacht gehen lässt. Hierbei ist jedoch am anderen Morgen die zur Fällung des Kupfers nötige Strommenge auf mindestens 1 Ampère zu erhöhen, um die letzten Reste des Metalles aus der Lösung abzuscheiden. Man wäscht dann ohne Stromunterbrechung aus. Will man in der vom Kupfer befreiten Lösung das Kadmium bestimmen, so kann man die Lösung direkt mit Ätznatron alkalisch machen und mit Cyankalium versetzen, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Die Zersetzung erfolgt dann in der bei Kadmium angegebenen Weise. Soll jedoch zur Ausscheidung des Kadmiums die Ammonoxalat-Doppelsalz-Lösung gewählt werden, so ist die vorhandene freie Salpetersäure schädlich und muss erst durch Verdampfen mit Schwefelsäure in Sulfat umgewandelt werden; unterbleibt diese Umwandlung, so erhält man eine unvollständige, mangelhafte Ausscheidung. Diese so erhaltene

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 334.

Sulfatlösung wird mit Ammoniak neutralisiert, mit 8 g Ammonoxalat versetzt und, wie bei Kadmium angegeben, mit Strömen von 0,5 bis 0,8 Ampère bei 60 Grad unter fortwährendem Säurezusatz elektrolysiert.

Nun lassen sich beide Metalle auch aus einer schwefelsauren Lösung trennen, aber nicht unter allen Umständen. Säuert man eine 0,3 g Kadmiumsulfat und 1 g Kupfersulfat enthaltende Lösung mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure an, verdünnt auf ca. 150 ccm und leitet nun einen Strom von 1 Ampère, wie bei der salpetersauren Lösung, hinein, so scheidet sich eine Legierung beider Metalle auf der Kathode aus. Die Spannung beträgt dabei 2,8 Volt. Hält man dagegen die Spannung auf 2 Volt und nimmt demnach die Zersetzung mit schwächeren Strömen vor, so lässt sich sehr wohl eine quantitative kadmiumfreie Abscheidung des Kupfers erzielen. Am besten nimmt man die Elektrolyse bei 60 Grad vor. Die Kupferabscheidung erfordert allerdings unter den angegebenen Bedingungen ungefähr 8 Stunden. Die vom Kupfer befreite Lösung ist dann nach der Neutralisation direkt für die Cyankalium-Methode sowohl, wie für die Oxalatmethode zur Ausscheidung des Kadmiums verwendbar. Man kann aber ebenso auch die kupferfreie schwefelsaure Lösung nur mit Ammoniak neutralisieren und diese Lösung bei 50 bis 60 Grad durch Ströme von 1 Ampère bei einer Spannung von 3 bis 3,5 Volt zersetzen. In $3^1/_2$ bis 4 Stunden ist das Kadmium als blanker glänzender Niederschlag abgeschieden.

Versetzt man die Lösung der Sulfate von Kupfer und Kadmium, von jedem bis zu 0,5 g Metall, mit 5 bis 6 g Cyankalium, verdünnt auf 130 bis 150 ccm und zersetzt diese Lösung durch den elektrischen Strom, so scheidet sich, wenn man mit der Spannung unter 2,6 Volt bleibt, nur Kadmium aus, während Kupfer in Lösung bleibt [Smith[1]), Freudenberg]. Es lässt sich auf diese Weise also ebenfalls eine Trennung erzielen. Auffällig ist hierbei, dass in diesem Falle die Zersetzungspunkte der komplexen Cyanide die umgekehrte Reihenfolge zeigen, wie die der neutralen und sauren Salze.

Aus der Lösung, die ein Gemisch beider Doppeloxalate enthält, ist bei Anwendung starker Ströme eine Trennung nicht möglich. Hingegen ist es nicht ausgeschlossen, dass sich bei der Einhaltung von Spannungen unter 2 Volt eine Trennung erzielen lassen kann.

---

1) Journ. anal. u. appl. Chem. 3. 385.

Aber auch da noch sind die erstgenannten Trennungsmethoden überlegen.

Die Trennung des Kupfers von Kadmium aus einer mit Natriumphosphat und freier Phosphorsäure versetzten Lösung ist möglich, wenn man äusserst schwache Ströme verwendet. Die Kupferabscheidung nimmt ungefähr 12 Stunden in Anspruch, wodurch ersichtlich wird, dass diese Methode schon aus diesem Grunde mit den anderen Methoden nicht konkurrieren kann.

Am einfachsten ist zur Trennung von Kupfer und Kadmium immer die Verwendung der mit freier Salpetersäure versetzten Lösung beider Salze.

Kupfer von Aluminium, Magnesium, Chrom, Calcium, Baryum, Strontium, Kalium, Natrium.

Die Trennung des Kupfers von diesen Elementen gelingt ohne weiteres, wenn die Elektrolyse in genügend schwefel- oder salpetersaurer Lösung mit Stromverhältnissen, wie bei Kupfer-Zink, Kupfer-Eisen angegeben, vorgenommen wird.

Kupfer von Blei.

Die Trennung des Kupfers von Blei geht in salpetersaurer Lösung glatt von statten, denn Kupfer fällt ja sehr leicht aus salpetersaurer Lösung als glänzender Niederschlag an der Kathode, Blei aus einer ebensolchen Lösung als Superoxyd an der Anode. Sind also beide Metalle in einer genügend freie Salpetersäure haltenden Lösung vorhanden, so scheidet sich jedes Metall an der anderen Elektrode ab, die Trennung ist, wie viele Versuche bewiesen haben, vollständig genau. Man löst zu einem Versuche am besten 1 g Bleinitrat und 1 g Kupfernitrat in Wasser, versetzt mit 15 ccm Salpetersäure und verdünnt die klare Lösung auf 150 ccm. Benutzt man anstatt Kupfernitrat das Sulfat, so entsteht beim Zusammenbringen mit Bleinitrat ein weisser Niederschlag von Bleisulfat, dieser kann nur dadurch in Lösung gebracht werden, dass man mit Ammoniak übersättigt und längere Zeit erwärmt, und schliesslich wieder Salpetersäure zusetzt. Die klare Lösung erhitzt man nun auf eine Temperatur von 60 Grad. Man verbindet die Elektroden derart mit der Stromquelle, dass die grössere Fläche, also die Schale oder der Mantel, als Anode zur Aufnahme des Superoxydes dient, wobei wieder am zweckmässigsten rauhe Elektrodenflächen benutzt werden. Die zur Ausscheidung beider Metalle angewandte Stromdichte beträgt 1 bis 1,5 Ampère, die Spannung nur 1,4 Volt. In einer Stunde ist alles

Blei als Superoxyd an der Anode abgeschieden, noch nicht aber alles Kupfer an der Kathode. Man beobachtet immer, dass sich zuerst nur das Superoxyd abscheidet, erst später und langsamer das Kupfer. Nachdem also alles Blei abgeschieden ist, unterbricht man den Strom, unbekümmert darum, dass gleichzeitig erst ein Bruchteil des vorhandenen Kupfers ausgefällt ist. Bei Benutzung der konischen Mäntel hebt man einfach diesen mit dem Superoxydüberzuge heraus, spült ab und behandelt ihn wie bei Blei angegeben. Man setzt dann in die bleifreie Lösung einen frischen Mantel ein, den man aber als Kathode benutzt. Das auf der anderen Elektrode bei der ersten Abscheidung ausgefällte Kupfer löst sich wieder und scheidet sich zusammen mit dem Reste auf der grösseren Mantelfläche ab. Bei Anwendung von Schalen muss zuerst, ohne Stromunterbrechung, ausgewaschen werden, der Bleisuperoxyd-Niederschlag wird dann in der früher angegebenen Weise behandelt. Die kupferhaltige Flüssigkeit und das Waschwasser werden eingedampft bis auf ca. 130 ccm, sodann neutralisiert man mit Ammoniak und versetzt von neuem, um eine bestimmte Säurekonzentration in Lösung zu haben, mit 10 ccm Salpetersäure. Die Elektrolyse erfolgt dann mit Stromdichten von 1 Ampère bei 2,2 bis 2,5 Volt Spannung bei gewöhnlicher Temperatur. Auch hierbei wird eine neue Schale als Kathode benutzt, während die Scheibenelektrode mit dem Kupfer als Anode dient, das sich sofort wieder ablöst und auf der Kathode niederschlägt. In 4 bis 5 Stunden ist alles Kupfer ausgefällt. Um sich zu überzeugen, ob bei der Elektrolyse des Gemisches alles Bleisuperoxyd abgeschieden ist, füllt man am einfachsten etwas Flüssigkeit nach und lässt den Strom noch kurze Zeit einwirken. Der Kupferniederschlag wird in bekannter Weise gewaschen und behandelt.

Diese Methode der Trennung von Kupfer und Blei ist eine derjenigen, die sich in der Technik der ausgedehntesten Anwendung erfreuen.

Kupfer von Mangan.

Mangan fällt, wie früher angegeben, aus fast allen Lösungen als Superoxyd aus, besonders leicht und sicher erhält man den Mangansuperoxyd-Niederschlag aus Lösungen, die etwas freie Schwefelsäure enthalten. Ist in einer solchen Lösung Kupfer vorhanden, so liegt die Annahme nahe, dass sich dieses an der Kathode abscheiden wird, während Mangan nach der Anode geht, dass sich also eine Trennung wird erzielen lassen. Die Annahme bestätigt sich, die Trennung ist vollständig. Man löst 0,5 g Kupfersulfat und 0,5 g Mangansulfat (oder

beide Nitrate) in Wasser, verdünnt auf 130 bis 150 ccm und fügt 10 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Bei 50 bis 60 Grad wird mit Stromdichten von 0,5 bis 1 Ampère elektrolysiert. In 2 bis 3 Stunden ist die Ausscheidung beendet. Man thut gut, hier ebenso wie bei der Trennung des Kupfers von Blei, die grössere der beiden benutzten Elektroden als Anode zur Abscheidung des Superoxydes zu verwenden, wobei wieder rauh gemachte Elektrodenflächen sich als besonders brauchbar erweisen. Die oben angegebene Manganmenge zu überschreiten, ist nicht zu empfehlen, da die Gefahr vorliegt, dass der Manganniederschlag abblättert. Das Mangan wird nach dem Auswaschen geglüht und als Mn_3O_4 gewogen und berechnet. (Ähnliche Resultate erhält man, wenn man den Superoxydniederschlag bei 60 Grad trocknet und sein Gewicht, unter der Annahme, dass die Zusammensetzung des Niederschlages $MnO_2 + H_2O$ sei, mit 0,523 multipliziert.) Kupfer wird in gewohnter Weise behandelt und gewogen.

Da sich Mangan auch aus einer mit freier Salpetersäure versetzten Lösung als Superoxyd abscheidet, aus der Kupfer in sehr schöner Form ausfällt, so lassen sich auch beide Metalle aus einer Lösung, die wenig freie Salpetersäure enthält, trennen. Man versetzt die Salzlösung beider Metalle mit wenigen Kubikcentimetern Salpetersäure und elektrolysiert bei 50 Grad mit ungefähr 0,5 Ampère. In 3 Stunden ist die Ausscheidung zu Ende. Es ist hierbei mit Rücksicht auf das Festhaften des Mangansuperoxydes nicht zu empfehlen, sehr starke Stromdichten zu wählen. Die sonstigen Verhältnisse sind dieselben wie bei der zuerst angegebenen Methode. Übersteigt bei der Elektrolyse der Gehalt an freier Salpetersäure 3 bis 4 Proz., so findet überhaupt keine Abscheidung von Mangansuperoxyd an der Anode statt, sondern nur Bildung von roter Übermangansäure.

Smith verwendet zur Trennung beider Metalle wieder einen Zusatz von 30 ccm gesättigter Natriumphosphat-Lösung mit 10 ccm Phosphorsäure. Mit ganz schwachen Strömen scheidet sich nur Kupfer aus, während Mangan vollständig in Lösung bleibt. Einfacher und schneller verlaufen die ersten beiden Methoden.

Classen bringt zur Trennung auch von Kupfer und Mangan seine Oxalatmethode in Vorschlag. Die höchst geringe Haftbarkeit des Manganniederschlages aus dieser Lösung und die unangenehmen Eigenschaften des Kupferniederschlages bewirken, dass sich auch diese Methode mit den erst genannten an Einfachheit und Zuverlässigkeit nicht messen kann.

Kupfer von Silber.

Während bei den bisher besprochenen Trennungen das Kupfer von solchen Metallen geschieden wurde, die als Superoxyde fallen, oder die aus sauren Lösungen nicht ausgeschieden werden, deren Zersetzungspunkt also oberhalb dem des Wasserstoffes liegt, so dass sich eine verhältnismässig einfache Trennungsweise ergab, muss bei der Trennung von Silber, Quecksilber, Wismut und anderen, deren Zersetzungspunkte in verschiedenen Lösungen dem des Kupfers sehr nahe liegen, versucht werden, ob es möglich ist, einen Strom zu benutzen mit einer Spannung, die zwischen beiden Zersetzungspunkten liegt, oder durch Wahl anderer Lösungen einen grösseren Abstand der Zersetzungspunkte herbeizuführen.

Die Trennung von Kupfer und Silber kann nun in verschiedenen Lösungen vorgenommen werden. Aus Lösungen mit Salpetersäure lässt sich das Silber vom Kupfer scheiden, wenn die Spannung des Stromes 1,3 bis 1,4 Volt nicht überschreitet [Freudenberg[1]), Kiliani[2])]. Eine Lösung der Metalle in Salpetersäure oder eine Lösung der Neutralsalze (je 0,5 g Nitrat) unter Zugabe von 2 bis 3 ccm Salpetersäure, lässt sich auf diese Weise bequem scheiden. Bei Einhaltung der oben angegebenen Spannung beträgt die Stromstärke ca. 0,1 Ampère. Erwärmt man, so geht die Abscheidung des Silbers in 3 bis 4 Stunden vor sich, wozu bei gewöhnlicher Temperatur 6 bis 7 Stunden erforderlich sind. Die entsilberte Lösung wird aus der Schale gehebert, mit dem Waschwasser eingeengt und nach Zusatz von noch einigen Kubikcentimetern Salpetersäure mit Stromdichten von 0,5 bis 1 Ampère in 1 bis 2 Stunden reduziert, wie bei Kupfer angegeben. Bei Benutzung der Mantelelektrode vermeidet man das Eindampfen der Lösung und hängt einfach eine neue Elektrode zur Aufnahme des Kupfers ein, welches dann mit den starken Strömen unter Zusatz von etwas Salpetersäure abgeschieden wird. Steigt bei der Trennung die Spannung höher als angegeben, so fällt natürlich eine Legierung beider Metalle. Diese Trennungsmethode ist einfach und liefert sehr gute Resultate.

Zur Trennung beider Metalle ist auch die Lösung der beiden Doppelcyanide in Verwendung [Smith und Frankel[3]), Smith und Spencer[4])]. Man versetzt zu diesem Zwecke die neutral gemachte

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1893. 12. 197.
2) Berg- u. Hütten-Ztg. 1883. 375.
3) Americ. Chem. Journ. 12. 104.
4) Zeitschr. f. Elektrochem. 1894. 542. Elektrochem. Zeitschr. 1894. 186.

Lösung der beiden Salze (die ca. 0,4 bis 0,5 Metall enthält) mit 1 bis 2 g Cyankalium, verdünnt auf 130 bis 150 ccm und elektrolysiert mit Strömen bis zu 0,1 Ampère. Bei gewöhnlicher Temperatur ist zur Abscheidung des Silbers eine Dauer von 8 bis 12 Stunden erforderlich, erwärmt man jedoch auf 60 Grad, so verläuft die Ausscheidung in 4 Stunden. Freudenberg hat nun ermittelt, dass die Spannung 2,3 bis 2,4 Volt nicht übersteigen dürfe, wenn nicht gleichzeitig beide Metalle fallen sollen, was Smith und Frankel durch Einhaltung der geringen Stromstärke empirisch erreichten. Der Cyankaliumzusatz kann auch unbedenklich etwas grösser genommen werden. Die Silberabscheidung erfolgt unter den angegebenen Bedingungen völlig kupferfrei. Aus der silberfreien Lösung fällt man dann das Kupfer einfach durch Verstärkung des Stromes in der bei Kupfer angegebenen Weise.

Die von Classen empfohlene Methode, die Lösung beider Salze mit Ammonoxalat zu fällen, ergiebt eine Ausscheidung der beiden Oxalate, von denen das Silberoxalat im Überschuss des Fällungsmittels unlöslich ist, während Kupferoxalat sich zum Doppeloxalat auflöst und aus dieser Lösung ausgeschieden werden kann. Diese Art der Trennung ist zunächst keine elektrolytische, dann aber leidet die Kupferabscheidung schon an den besprochenen Mängeln, und der unlösliche Silberniederschlag muss erst in Cyankalium gelöst werden, um zur Bestimmung des Silbers verwendbar zu sein. Ausserdem reisst beim Fällen das Silberoxalat Kupfer mit nieder und hält solches fest eingeschlossen. Die erstgenannten beiden Methoden sind also der letzteren an Einfachheit und Genauigkeit weit überlegen.

Die Ausführung dieser Trennung kann praktische Verwendung finden bei der Analyse von Reichssilbermünzen, die in der später bei den angewandten Beispielen beschriebenen Weise behandelt werden.

Kupfer von Quecksilber.

Kupfer und Quecksilber lassen sich trennen, wenn man die Lösung der Cyankalium-Doppelsalze benutzt [Smith[1]]. Man löst 1 g oder 0,5 g Kupfersulfat und (höchstens) 0,5 g Quecksilberchlorid, versetzt diese Auflösung mit 2 bis 4 g Cyankalium und elektrolysiert die klar gewordene Flüssigkeit mit Stromdichten von 0,06 bis 0,08 Ampère. Bei gewöhnlicher Temperatur sind ca. 16 Stunden zur Abscheidung des Quecksilbers erforderlich, erwärmt man dagegen

1) Elektrolyse.

auf 60 Grad, so ist die Ausscheidung nach 3 bis 4 Stunden beendet. Das Quecksilber scheidet sich als matt silberweisse Schicht ab und ist völlig frei von Kupfer, wenn, wie Freudenberg wieder ermittelt hat, die Spannung des Stromes nicht über 2,5 Volt hinausgeht. In diesem Falle beginnt auch Kupfer sich mit dem Quecksilber zusammen abzuscheiden. Das Kupfer wird entweder direkt bestimmt aus der Cyankalium-Lösung durch Benutzung starker Ströme, oder man zerstört das Cyankalium (unter dem Abzuge!) durch Kochen mit Schwefelsäure und fällt das Kupfer aus dieser Lösung.

Kupfer von Wismut.

Eine Trennung der beiden Metalle aus einer mit Salpetersäure versetzten Lösung gelingt in keinem Falle, da die Zersetzungspunkte zu nahe beieinander liegen. Smith setzt zur Wismutlösung 3 bis 4 g Citronensäure und übersättigt mit Natronlauge. In dieses Gemisch wird die Kupfercyanid-Lösung gegossen. Wismut bildet kein Doppelcyanid. Bei der Elektrolyse zur Trennung beider Metalle darf die Spannung 2,7 Volt nicht überschreiten, soll das Wismut nicht kupferhaltig fallen. Infolge der geringen möglichen Stromdichten, ca. 0,05 Ampère, lassen sich in 24 Stunden höchstens 0,2 g Wismut ausscheiden.

Kupfer von Arsen.

Bei Versuchen, das Kupfer von Arsen aus saurer Lösung zu trennen, erhielten die früheren Autoren immer arsenhaltige Kupferniederschläge. Erst durch die Untersuchungen Freudenbergs wurde gezeigt, dass Kupfer dennoch aus einer mit 10 bis 20 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung arsenfrei abgeschieden werden könne, wenn man keine stärkeren Ströme zur Abscheidung verwendet, als solche, deren Spannung im Maximum 1,9 Volt beträgt. Dasselbe gilt von salpetersaurer Lösung; die schwefelsaure verdient jedoch den Vorzug. Fällt man Kupfer aus ammoniakalischen Lösungen, die arsenige Säure oder Arsensäure enthalten, so fällt das Kupfer bei den schwachen Strömen, die angewendet werden müssen (s. Kupfer S. 110), um einen blanken Kupferniederschlag zu bekommen, völlig arsenfrei aus [Drossbach[1]), Mc. Kay[2]), Oettel[3])]. Der Grund hierfür liegt darin, dass Arsen als Base und Säure auftreten kann; in

1) Chem.-Ztg. 1892. 819.
2) Ebendaselbst. 1890. 509.
3) Ebendaselbst. 1894. 879.

alkalischen Lösungen tritt Arsen in das Anion der Verbindung und bildet keine Ionen mehr. Arsensäure und seine Salze werden nur sehr schwer reduziert; man oxydiert daher die Lösung am besten erst mit Salpetersäure, um Arsensäure zu bekommen, und macht nachher erst alkalisch. Die oxydierte Lösung der Metalle versetzt man mit 30 ccm Ammoniak und zersetzt dieselbe mit Strömen, deren Spannung 1,9 Volt nicht überschreitet. In 6 bis 8 Stunden ist das Kupfer aus der Lösung entfernt. Es fällt vollständig blank aus, während arsenhaltiges Kupfer mehr oder weniger schmutziges, bis schwarzes Aussehen hat. Arsen ist in der rückständigen Lösung gewichtsanalytisch zu bestimmen, da es eine elektrolytische Bestimmungsmethode nicht giebt. Genau so wie die ammoniakalische Lösung beider Salze lässt sich eine Cyankalium-Lösung behandeln (Smith). Kupferlösung und arsensaures Alkali werden mit überschüssigem Cyankalium versetzt, verdünnt und mit ganz schwachen Strömen zersetzt. Auf diese Weise ist ebenfalls arsenfreies Kupfer zu erhalten.

Kupfer von Antimon und Zinn.

Versucht man die beiden Metalle aus sauren Lösungen mit einigermassen starken Strömen zu trennen, so fallen beide Metalle gleichzeitig. Bei Strömen mit Spannungen von 1,8 Volt fällt allerdings nur Kupfer; lässt man also die Elektrolyse nicht zu lange dauern, d. h. versäumt man nicht rechtzeitig zu unterbrechen, wenn die angewandte Menge Kupfer eben abgeschieden ist, so ist es wohl möglich, namentlich bei geringen Mengen Antimon, einen antimonfreien Niederschlag zu erhalten. Eine solche Methode kann aber nicht als empfehlenswert bezeichnet werden. In ammoniakalischer Lösung verhält sich Antimon wie Arsen; man kann also beide Metalle aus dieser Lösung trennen, besonders wenn man die Vorsicht anwendet, vorher das Antimon durch Oxydation mit Salpetersäure in Antimonsäure überzuführen. (Versetzt man nämlich einfach Antimontrichlorid mit Ammoniak, so spalten sich doch Antimonionen ab und gehen mit dem Kupfer in den Niederschlag.) Schmucker[1]) versetzt die oxydierte Lösung beider Metalle mit 8 g Weinsäure und 30 ccm Ammoniak, und elektrolysiert mit Strömen von 0,1 Ampère. Ist je 0,1 g Metall vorhanden, so ist in 5 Stunden das Kupfer völlig antimonfrei ausgeschieden. Dieser letztere Vorschlag eignet sich auch zur Trennung von Kupfer und Zinn. Praktisch hat die Trennung des

1) Journ. Amer. Chem. 15. 195.

Kupfers von Antimon und Zinn durch Elektrolyse keine grosse Bedeutung, da durch Salpetersäure chemisch so leicht eine Trennung zu erhalten ist.

Blei.

Blei von Kupfer (s. S. 169).

Blei von Silber.

Blei fällt aus Lösungen mit freier Salpetersäure als Superoxyd, darauf müsste sich die Trennung von anderen aus sauren Lösungen an der Kathode fällbaren Metallen gründen lassen. Bei der Trennung des Kupfers von Blei ist das thatsächlich möglich, bei der Scheidung des Bleies vom Silber kommt aber die störende Eigenschaft des Silbers mit in Betracht, sich unter Umständen ebenfalls zum Teil an der Anode abzuscheiden. In solchem Falle ist natürlich die Möglichkeit einer Trennung beider Metalle ausgeschlossen, da das Bleisuperoxyd silberhaltig fällt. Da es nun gelingt, wie bei Silber gezeigt wurde, auch aus salpetersaurer Lösung unter gewissen Bedingungen das Silber ohne Superoxydbildung zu erhalten, so hat man auch versucht, solche Bedingungen für die Trennung des Silbers von Blei zu ermitteln. Luckow[1]) sagt, dass man mindestens 18 Proz. freie Salpetersäure verwenden müsse, wenn die Abscheidung von Silbersuperoxyd verhindert werden solle; ausserdem setzt er dem Elektrolyten mit den beiden Metallsalzen einige Tropfen Oxalsäure zu. Das Blei scheidet sich dann als Superoxyd silberfrei ab. Smith und Moyer haben ebenfalls gefunden, dass bei einer Säuremenge von 15 ccm Salpetersäure auf 180 ccm Flüssigkeit mit schwachen Strömen die Superoxydbildung des Silbers unterbleibe und ein silberfreier Bleiniederschlag zu erhalten sei.

Die Trennungsmethode von Blei und Silber ist jedenfalls als absolut zuverlässig nicht zu bezeichnen.

Blei von Wismut.

Bei dieser Trennung treten dieselben Erscheinungen auf wie bei der Trennung von Silber und Blei. Eine Scheidung beider Metalle aus der salpetersauren Lösung ist nicht möglich, da sich Wismut immer teils als Metall, teils mit dem Superoxyd des Bleies zusammen an der Anode abscheidet. Der Bleiniederschlag ist immer wismuthaltig [Classen und Ludwig[2]), Smith und Moyer[3])].

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890. 345.

2) Berichte. 19. 326.

3) Journ. anal. u. appl. Chem. 1893. 7. 252.

Blei von Quecksilber.

Blei scheidet sich aus salpetersauren Lösungen nur als Superoxyd, Quecksilber aus salpetersauren Lösungen nur als Metall ab, aber eine Trennung beider Metalle auf diese Weise ist doch nicht immer möglich. Beträgt der Säuregehalt nicht über 15 Proz. und werden nicht sehr schwache Ströme zur Ausscheidung benutzt, so fällt in den Quecksilberniederschlag metallisches Blei [Smith und Moyer[1])]. Die Trennung gelingt, wenn die 150 ccm betragende Flüssigkeitsmenge, die eine Lösung beider Metalle darstellt, mit 20 bis 30 ccm Salpetersäure versetzt und mit 0,2 Ampère elektrolysiert [Heydenreich[2])] wird.

Blei von Arsen.

Elektrolysiert man eine Lösung, welche Bleinitrat, ein arsensaures Salz und freie Salpetersäure enthält, so erhält man fast immer eine unvollständige Ausscheidung des Bleies als Superoxyd an der Anode. Gleichzeitig fällt an der Kathode ein Gemisch von Arsen und Blei, während ein anderer Teil des Arsens an der Kathode als Arsenwasserstoff entweicht. Je höher der Arsengehalt der Lösung, desto weniger Blei scheidet sich an der Anode als Superoxyd ab. Die Menge der Salpetersäure ist ebenfalls von Einfluss. Ist alles Blei in dieser Weise auf Anode und Kathode abgeschieden, so löst sich zwar beim längeren Stromdurchgange ein Teil des Bleies an der Kathode wieder auf und geht nach der Anode; die Abscheidung bleibt aber unvollständig [Neumann[3])].

Blei von Mangan.

Mangan scheidet sich aus sauren Lösungen als Superoxyd ab, Blei aus salpetersaurer Lösung ebenso; bei der Elektrolyse beider Salze unter Zusatz freier Salpetersäure müssten also beide Superoxyde zusammen die Anode überziehen. Thatsächlich lässt sich dieser Fall verwirklichen. Übersteigt aber der Gehalt an freier Salpetersäure 3 bis 4 Proz., so findet keine Abscheidung von Mangansuperoxyd mehr statt, sondern es bildet sich Übermangansäure, die durch ihre Rotfärbung sofort kenntlich ist. Elektrolysiert man eine Lösung beider Salze, die ca. 20 Proz. Salpetersäure enthält, bei gewöhnlicher Temperatur und mit schwachen Strömen, so scheidet sich Blei-

1) Journ. f. anal. u. appl. Chem. 1893. **7.** 252. Zeitschr. f. anorg. Chem. **4.** 267.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. 1896. **3.** 151.
3) Chem. Ztg. 1896. **20.** Nr. 39.

superoxyd nur langsam ab; die Lösung bleibt farblos. Erst beim Erwärmen auf 60 bis 70 Grad wird mit einem Strome von 1,5 bis 2 Ampère (Spannung 2,5 bis 2,7 Volt) in kurzer Zeit alles Blei als Superoxyd abgeschieden. Die Flüssigkeit wird dabei rot durch Bildung von Übermangansäure. Die Elektrolyse liefert annähernd richtige Resultate, wenn in angegebener Weise mit starken Strömen und in der Wärme gearbeitet wird und wenn der Mangangehalt in gewissen Grenzen bleibt, deren Maximum für 150 ccm Flüssigkeit ca. 0,03 g Mangan beträgt. Bei grösseren Mengen wie bei zu langer Dauer trübt sich die rote Lösung, es scheiden sich Flocken von Mangansuperoxyd ab, und der Bleisuperoxyd-Niederschlag wird manganhaltig [Neumann[1])].

Blei von Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Kadmium.

Blei lässt sich von allen diesen oberhalb des Wasserstoffs stehenden Metallen, die ja aus saurer Lösung nicht abgeschieden werden, in sehr einfacher Weise trennen, indem man der Bleisalzlösung 15 bis 20 Proz. starke Salpetersäure zusetzt und mit den Stromverhältnissen elektrolysiert, wie sie bei Blei (S. 132) angegeben sind. Die Trennung ist eine vollständige. Bleisuperoxyd scheidet sich an der Anode ab, während die andern Metalle in Lösung bleiben. Nach Ausscheidung des Bleies wird die abgegossene Flüssigkeit, die noch freie Salpetersäure enthält, in die entsprechende Salzform übergeführt, die bei den einzelnen Metallen als zur Elektrolyse brauchbar angegeben ist. Nur in den wenigsten Fällen wird es genügen, die Lösung zu neutralisieren, meist wird sich eine Überführung in Sulfate nötig machen.

Silber.

Silber von Kupfer (s. S. 172). **Silber von Blei** (s. S. 176).

Silber von Wismut.

Versetzt man eine Lösung von Silbernitrat und Wismutnitrat (mit je ca. 0,3 g Metall) mit 2 bis 3 ccm Salpetersäure und 2 bis 4 g Ammonnitrat, verdünnt auf ca. 150 ccm, so lässt sich durch Elektrolyse sehr wohl eine Trennung beider Metalle erzielen, wenn man Ströme benutzt, deren Spannungen 1,3 Volt nicht überschreiten (Freudenberg). Über Nacht lassen sich bequem 0,3 bis 0,4 g Silber ausfällen. Die rückständige Wismutlösung wird zur Bestimmung des Wismuts nach der Amalgam-Methode behandelt.

1) Chem. Ztg. 1896. **20.** Nr 39.

Silber von Quecksilber und Gold.

Silber von Quecksilber oder Gold durch Elektrolyse zu trennen, gelingt weder aus salpetersaurer Lösung, noch aus Cyankalium, da die Zersetzungspunkte beider Salze zu nahe aneinander liegen.

Bei der Trennung von Quecksilber und Silber kann man sich in der Weise helfen, dass man beide Metalle bei Zimmertemperatur mit 0,5 Ampère bei 1,7 bis 2,2 Volt zusammen niederschlägt, wozu für 0,3 g Silber ca. $4^1/_2$ Stunden nötig sind. Nach dem Trocknen bestimmt man das Gewicht der Summe beider, vertreibt dann durch Glühen das Quecksilber und wägt das zurückbleibende Silber. Der Niederschlag von beiden Metallen ist grau und schwammig, giebt aber trotzdem richtige Resultate.

Silber von Antimon und Arsen.

Die Trennung des Silbers von Antimon und Arsen ist möglich, wenn Lösungen mit freier Salpetersäure und Weinsäure benutzt werden, in denen vorher die Metalle Arsen und Antimon in die höhere Oxydationsstufe des Pentoxydes übergeführt sind. Man darf dabei jedoch mit der Spannung nicht über 1,4 bis 1,5 Volt hinaus gehen. Der Niederschlag ist nicht besonders zur Wägung geeignet. Bei der Trennung von Arsen darf die Spannung 1,6 bis 1,7 Volt betragen.

Auch aus einer Lösung, die freies Ammoniak und Ammonsulfat enthält, lässt sich die Trennung von Arsen und Antimon vornehmen, da Silber schon bei 1,2 bis 1,3 Volt Spannung aus dieser Lösung fällt. Das Silber haftet aber bei so geringen Spannungen nicht fest an der Schale.

Auch aus einer mit Cyankalium im Überschuss versetzten Lösung, die für je 0,1 g Metall ca. 1 g Cyankalium enthält, wird die Trennung möglich; man kann dabei mit der Spannung etwas höher gehen als in salpetersaurer Lösung, bis 2,3 oder 2,4 Volt. Silber wird auf diese Weise festhaftend abgeschieden (Freudenberg). Man führt auch hier wieder am besten Arsen und Antimon in das Pentoxyd über. Die Trennung von Arsen wie von Antimon gelingt vollständig, wenn man die Lösung noch mit Weinsäure versetzt hat [Smith[1])].

Silber von Platin und Palladium.

Zur Trennung des Silbers von Platin neutralisiert man die Lösungen beider Metalle, versetzt mit 2 bis 3 g Cyankalium und

1) Am. Chem. Journ. 12. 428.

elektrolysiert mit Strömen, deren Spannung 2,5 Volt nicht übersteigt. Auf diese Weise lässt sich Silber von Platin trennen, nicht aber von Palladium.

Silber von Kadmium, Zink, Kobalt, Nickel, Eisen.

Die Trennung des Silbers von den Metallen, die aus stark saurer Lösung nicht fallen, wie Kadmium, Zink, Nickel, Eisen, lässt sich in bequemer Weise dadurch erreichen, dass man die mit freier Salpetersäure versetzte Lösung einem Strome aussetzt, dessen Spannung 2 bis 2,2 Volt beträgt.

Auch die Lösungen der Cyankalium-Doppelsalze, denen man noch einen Überschuss von 2 bis 3 g Cyankalium zusetzt, eignen sich zur Vornahme dieser Trennungen. Diese Art der Trennung verdient sogar den Vorzug vor der ersten Methode, da die Silberabscheidung zufriedenstellende Niederschläge liefert. Die Trennung des Silbers vom Zink gelingt aus solcher Lösung, wenn man mit der Spannung 2,5 Volt nicht überschreitet. Die mögliche Stromstärke beträgt 0,05 bis 0,08 Ampère, die beste Temperatur 60 Grad. — Dasselbe gilt vom Nickel, nur bei übermässig langer Dauer fällt Nickel mit in den Niederschlag. — Kobalt erschwert die Ausfällung des Silbers; man kann bei dieser Trennung mit der Spannung bis 2,6 bis 2,7 Volt gehen. — Der Zersetzungspunkt des Kadmiumcyan-Doppelsalzes liegt von dem des Kaliumsilbercyanides nicht weit entfernt. Die Trennung ist möglich, aber man muss sehr geringe Spannungen von 1,9 Volt und die entsprechenden Stromstärken, 0,04 Ampère, anwenden, dann fällt Silber kadmiumfrei.

Zu allen diesen Trennungen verwendet man am besten auf 50 bis 60 Grad erwärmte Elektrolyte. Zur Bestimmung der in der Lösung vorhandenen Metalle wird die rückständige Lösung (unter dem Abzuge!) mit Schwefelsäure zersetzt und die Metalle in die bei den einzelnen Metallen beschriebene geeignetste Form gebracht.

Quecksilber.

Quecksilber steht in seinem elektrischen Verhalten dem Silber sehr nahe und verhält sich bei Trennungen von anderen Metallen ganz ähnlich wie Silber. Aus salpetersaurer Lösung erfolgt die Reduktion des Quecksilbers schon bei 1,3 Volt.

Quecksilber von Kupfer (s. S. 173). **Quecksilber von Blei** (s. S. 177).
Quecksilber von Silber (s. S. 179.)

Quecksilber von Wismut.

Trotz aller entgegengesetzten Angaben gelingt die Trennung beider Metalle, wenn die beiden Nitrate gelöst, mit freier Salpetersäure versetzt und nur mit Strömen mit Spannungen von 1,3 Volt zersetzt werden (Freudenberg). Die dabei mögliche sehr geringe Stromstärke verlangt deshalb zwar eine ziemlich lange Dauer der Ausscheidung, die Trennung ist aber doch ausführbar. Das Quecksilber scheidet sich dabei nicht in Tröpfchen, sondern als glatter Niederschlag ab. Bei grösseren Stromstärken scheiden sich beide Metalle gleichzeitig als Amalgam ab, ein Verfahren, welches ja zur Bestimmung des Wismuts benutzt wird.

Quecksilber von Arsen und Antimon.

Quecksilber lässt sich aus Lösungen mit freier Salpetersäure von Arsen und Antimon trennen, indem es mit Strömen abgeschieden wird, deren Spannung 1,7 bis 1,8 Volt beträgt. Auch eine Lösung mit Weinsäure und überschüssigem Ammoniak ist verwendbar, wenn das Arsen als Pentoxyd vorhanden ist. Die Stromverhältnisse sind dieselben, wie vorher. Was vom Arsen gesagt ist, gilt auch vom Antimon. Man löst also die Chloride unter Zusatz von 1 g Weinsäure, verdünnt, neutralisiert mit Ammoniak und übersättigt mit weiteren 20 ccm; dann elektrolysiert man unter Einhaltung der Spannung von 1,6 bis 1,7 Volt. Aus der von Quecksilber befreiten Lösung wird nach dem vorsichtigen Vertreiben der Salpetersäure das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag in Schwefelnatrium gelöst und nach der bei Antimon angegebenen Weise elektrolysiert.

Quecksilber von Zinn.

Bei Quecksilber war angegeben, dass sich dasselbe aus alkalischer Natriumsulfid-Lösung quantitativ abscheiden lasse, von Zinn aber war gesagt, dass dieses Metall aus Natriumsulfid-Lösungen nicht ausgefällt wird. Hierauf lässt sich also eine Trennungsmethode gründen. Hat man beide Metalle in einer solchen Natriumsulfid-Lösung, so zersetzt man dieselbe mit den bei Quecksilber (S. 143) angegebenen Stromverhältnissen. Die von Quecksilber befreite Lösung wird, wie das bei der Trennung von Antimon und Zinn (S. 186) näher besprochen wird, zur Umwandlung der Natriumsulfid-Lösung in Ammoniumsulfid, mit 30 g Ammonsulfat gekocht, bis die Umsetzung stattgefunden hat. Diese Lösung wird dann zur Ausscheidung des Zinnes elektrolysiert.

Eine Trennung des Quecksilbers von Zinn ist auch unter den bei der Trennung des Quecksilbers von Arsen und Antimon angegebenen Bedingungen möglich, wenn man die Lösung mit einigen Gramm Weinsäure und 30 ccm Ammoniak versetzt und mit ganz schwachen Strömen von 1,6 bis 1,7 Volt Spannung elektrolysiert.

Quecksilber von Gold.

Gold von Quecksilber zu trennen gelingt nur aus Lösungen mit überschüssigem Cyankalium, dabei ist aber Bedingung, dass die Spannung des elektrolysierenden Stromes nicht über 1,9 Volt steigt und dass es gelingt, die Elektrolyse rechtzeitig zu unterbrechen. Im andern Falle fällt Gold in das Quecksilber, die Scheidung wird ungenau. Die Ausscheidung des Quecksilbers geht hierbei äusserst langsam von statten [Smith[1])].

Quecksilber von Palladium, Platin, Osmium.

Versetzt man die Lösung von Quecksilber und dem andern Metall (je 0,2 Metall) mit überschüssigem Cyankalium, so kann in dieser Lösung eine Trennung erfolgen, wenn äusserst schwache Ströme zur Verwendung gelangen (0,02 Ampère). Quecksilber scheidet sich aus, die andern Metalle bleiben in Lösung. Dauer 14 bis 16 Stunden [Smith[1]), Smith und Frankel[2])].

Quecksilber von Mangan.

Aus schwefelsaurer Lösung fällt sowohl das Quecksilber als auch Mangan, letzteres natürlich als Superoxyd. Diese Form der Lösung lässt sich zur Trennung verwenden. Die Elektrolyse der Lösung geschieht unter den bei Mangan angegebenen Bedingungen. Zu beachten ist hierbei noch, dass von beiden Metallen nur geringe Mengen genommen werden, denn grosse Mengen Mangan, wenn auch die grössere Elektrodenfläche als Anode benutzt wird, lassen sich aus solcher Lösung nicht festhaftend niederschlagen. Bei Anwendung grösserer Quecksilbermengen könnten einzelne Tröpfchen desselben von der Kathode abfallen.

Quecksilber von Eisen, Kadmium, Nickel, Kobalt, Zink.

In derselben Weise wie sich Kupfer, Silber aus saurer, namentlich salpetersaurer Lösung von den Metallen Eisen, Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt trennen lässt, kann auch die Trennung des Quecksilbers von

---

1) Amer. Chem. Journ. **11**. 264. 352. **12**. 428. **13**. 417.

2) Ebendaselbst. **12**. 428.

genannten Metallen ausgeführt werden. Man kann dabei mit der Spannung bis 2,2 oder 2,4 Volt heraufgehen. Die Abscheidung des Quecksilbers geht dabei leicht und glatt von statten, und die Trennung ist eine vollständige. Die von Quecksilber befreite salpetersaure Lösung wird zur Bestimmung des anderen Metalles am besten durch Behandlung mit Schwefelsäure in eine Sulfatlösung umgewandelt, da nur in wenigen Fällen die salpetersaure Lösung nach der Neutralisation ohne Schaden für die Ausscheidung zu verwenden ist.

An Stelle der salpetersauren Lösung lässt sich auch eine Lösung mit Weinsäure und Ammoniak unter fast denselben Spannungsverhältnissen verwenden.

Da Quecksilber, wie früher gezeigt, aus einer Lösung mit überschüssigem Cyankalium bei beliebiger Spannung und Dichte in einer sehr schönen gleichmässigen Schicht ausgeschieden werden kann, so kann man auch die Doppelcyanide sehr wohl dazu benutzen, Trennungen des Quecksilbers von den oben genannten positiveren Metallen vorzunehmen. Der Zersetzungspunkt des Quecksilber-Doppelcyanids liegt bei 1,6 Volt. Die Spannung des zersetzenden Stromes kann dabei bis 2,3 oder 2,5 Volt steigen, ohne dass eins der anderen Metalle mit ausfällt. Setzt man zu dem neutralen Salzgemisch 2 bis 3 g Cyankalium, so beträgt bei obiger Spannung der Strom 0,08 Ampère. Man zersetzt die auf 50 bis 60 Grad erwärmte Lösung der Doppelcyanide. Die Dauer der Ausscheidung für 0,5 g Quecksilberchlorid beträgt 5 bis 6 Stunden. Kobalt verzögert die Dauer der Quecksilberabscheidung. Bei der Ausführung dieser Trennung des Quecksilbers von Kadmium in Cyankalium-Lösung ist die Spannung des elektrolysierenden Stromes auf 1,8 bis 1,9 Volt zu halten, das Quecksilber kann dann über Nacht völlig rein abgeschieden werden. Die Trennung von Kadmium aus saurer Lösung erfordert aber weniger Zeit und Aufmerksamkeit.

Aus saurer oder auch Cyankalium-Lösung lässt sich bei beliebiger Spannung und Stromdichte Quecksilber auch von Aluminium, Magnesium und den Alkalien trennen.

Gold.

Gold fällt aus salzsaurer Lösung schon bei 1 Volt aus, der Niederschlag aus solcher Lösung haftet aber nicht fest, besser wählt man immer bei der Goldfällung das Cyankalium-Doppelsalz, welches einen gleichmässig schönen Überzug liefert. Der Zersetzungspunkt des Goldcyan-Doppelsalzes liegt etwas höher als der des betreffenden

Silber- oder Quecksilbersalzes. Aus solchen Cyankalium-Lösungen, die ausser Gold noch die Metalle Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen enthalten, lässt sich eine Trennung herbeiführen, wenn die Spannung des zersetzenden Stromes nicht über 2,5 Volt steigt. Beträgt der Metallgehalt je 0,1 g, der Cyankaliumzusatz 1,0 bis 2,0 g, so kann mit Dichten von 0,05 bis 0,1 Ampère gearbeitet werden; die Ausfällung ist in 3 bis $3^1/_2$ Stunden beendigt [Smith und Wallace[1])]. Bei Benutzung geringerer Stromstärken ist es ohne Gefahr angängig, die Abscheidung über Nacht verlaufen zu lassen. In derselben Weise lässt sich Gold von Palladium, Platin, Osmium trennen [Smith und Muhr[2])]. Der Cyankaliumzusatz beträgt 2 bis 2,5 g, die Stromdichten 0,05 Ampère, die Dauer 12 bis 14 Stunden. Gold fällt ja auch aus einer Natriumsulfid-Lösung aus, und diese Form der Lösung ermöglicht die Trennung desselben von Arsen. Antimon und Zinn lassen sich auf diese Weise nicht von Gold trennen. Da Gold aus Ammonsulfid-Lösung nicht fällbar ist, so hat man gehofft, eine Trennung von Zinn bewerkstelligen zu können, die Versuche sind aber misslungen. Arsen kann ausser in Form des Sulfosalzes auch in Lösungen mit überschüssigem Kaliumcyanid von Gold geschieden werden. Liegt eine Gold und Antimon haltende Lösung vor, so versetzt man erst mit 0,5 bis 1 g Weinsäure und nachher mit überschüssigem Cyankalium. Auf diese Weise wird Antimon in Lösung gehalten, und der Goldniederschlag ist antimonfrei. Die Trennung des Goldes von Silber (S. 179) und Quecksilber (S. 182) ist bereits besprochen.

Platin.

Die Zersetzung der Platinchlorwasserstoffsäure tritt schon bei 1,1 Volt ein, braucht aber zur Vollendung mindestens 1,5 Volt. Da nun Quecksilber, Gold, Kupfer, Antimon schon bei 1,6 Volt aus salzsaurer Lösung reduziert werden, so ist diese Art der Lösung zu Trennungen ungeeignet; nur von Arsen und Zinn ist die Trennung möglich, aber auch letztere ist mangelhaft. Die Arsentrennung geht bei derselben Spannung auch in schwefelsaurer Lösung vor sich. Aus beliebiger saurer Lösung lässt sich die Scheidung des Platins von den Metallen Nickel, Kobalt, Eisen, Kadmium, Zink vornehmen, wenn die Spannung das elektrolysierenden Stromes 1,8 bis 2 Volt, die Stromdichte 0,07 bis 0,08 Ampère beträgt. In Cyankalium-Lösung

1) Journ. amer. Chem. Soc. 1895. **17.** 612.

2) Berichte. 1891. 2171.

ist das Platin so stark gebunden, dass sich aus einer solchen Lösung die Abscheidung von Silber, Gold, Quecksilber bequem bewerkstelligen lässt, Platin bleibt also in Lösung, während sich die andern Metalle ausscheiden, wie das bei den Trennungen der betreffenden Metalle (S. 179, 184, 182) besprochen ist.

Wismut.

Wismut von Kupfer (s. S. 174). **Wismut von Blei** (s. S. 176).
Wismut von Silber (s. S. 178). **Wismut von Quecksilber** (s. S. 181).

Wismut scheidet sich sowohl aus salpeter- wie schwefelsaurer Lösung ab, muss sich also aus solchen Lösungen von Eisen, Nickel, Zink, Kadmium trennen lassen; dieser Trennung haften aber die bei der Abscheidung des Wismuts beschriebenen Mängel an. In diesem Falle kann man sich in einfacher Weise dadurch helfen, dass man zur Wismutlösung, die noch das andere zu trennende Metall enthält, eine gewogene Menge Quecksilbersalz bringt; Wismut scheidet sich dann als Amalgam ab und lässt sich von jenen Metallen trennen, wenn man die bei der Trennung des Quecksilbers von Nickel, Kobalt, Eisen, Zink, Kadmium angegebenen Bedingungen (S. 182) einhält. Wismut lässt sich in schwefelsaurer Lösung bei 1,9 Volt von Arsen, nicht aber von Antimon trennen.

Antimon.

Antimon von Kupfer (s. S. 175). **Antimon von Silber** (s. S. 179).
Antimon von Quecksilber (s. S. 181) **Antimon von Gold** (s. S. 184).

Antimon von Arsen.

In alkalischer Lösung verhalten sich Antimon und Arsen ganz gleich, in salzsaurer ebenso, so lange sie als Trioxyde vorhanden sind. Sind die Metalle als Pentoxyde in Lösung, so ist nur noch Antimon, nicht mehr aber Arsen abscheidbar. Diese Art, beide Metalle zu trennen, ist praktisch nicht zu verwenden, da das aus salzsaurer Lösung abgeschiedene Antimon die ungünstigen Eigenschaften zeigt. Die beste Form der Lösung, um Arsen von Antimon zu trennen, ist die Herstellung des Natriumsulfosalzes in überschüssigem Schwefelnatrium. Man wägt ein: 1 g Brechweinstein und 1 g arsensaures Natrium, versetzt die Lösung mit 1 bis 2 g Ätznatron und 50 ccm gesättigter Schwefelnatrium-Lösung, verdünnt auf ca. 150 ccm, erhitzt auf 50 bis 70 Grad und zersetzt diese Lösung mit 1 bis 1,5 Ampère Stromdichte. Die Spannung beträgt 1,7 bis

2 Volt, die Dauer der Elektrolyse $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Will man mit schwachen Strömen, 0,3 bis 0,4 Ampère, über Nacht die Zersetzung vornehmen, so ist auf die Störungen aufmerksam zu machen, die durch Bildung von Natriumpolysulfiden eintreten können. Antimon fällt in bekannter silbergrauer Form aus, Arsen bleibt in Lösung. Zur Bestimmung des Arsens wird die von Antimon befreite Lösung mit Schwefelsäure zersetzt, der entstandene Niederschlag mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt und Arsen auf gewichtsanalytischem Wege als pyroarsensaure Ammonmagnesia bestimmt.

Die Trennung des Antimons von Arsen in der eben angegebenen Weise wird für praktische Zwecke häufig an Stelle der umständlichen gewichtsanalytischen Methoden zur Anwendung gebracht.

Antimon von Zinn.

Während sich Antimon aus einer konzentrierten Natriummonosulfid-Lösung leicht und schön abscheidet, fällt Zinn aus einer Natriumsulfid-Lösung nur dann, wenn dieselbe stark verdünnt ist, aus konzentrierter scheidet sich nichts ab. Auf diesem Verhalten lässt sich eine Trennung beider Metalle begründen. Man löst für einen Versuch 1 g Brechweinstein und 0,5 g Zinnchlorür, oder 1 g Zinnammonchlorid in Wasser und versetzt die Lösung direkt mit 1 bis 2 g Ätznatron und 50 ccm kalt gesättigter Mononatriumsulfid-Lösung. Man kocht die Lösung auf, oder erhitzt wenigstens bis auf 60 bis 70 Grad und elektrolysiert bei dieser Temperatur mit starken Strömen von 1 bis 1,5 Ampère. Die Spannung beträgt nur 0,9 bis 1,7 Volt. Die in 1 g Brechweinstein enthaltene Antimonmenge ist in $1^1/_2$ bis 2 Stunden als glänzend stahlgrauer Niederschlag auf der (am besten rauhen) Elektrode abgeschieden. Mit einer Stromstärke von 1 Ampère lassen sich aus einer solchen Lösung in der Stunde 0,16 bis 0,20 g Antimon ausfällen. Es ist dies wichtig zu wissen, da man hiernach die Dauer der Abscheidung ungefähr schätzen kann. Man lässt nämlich die Elektrolyse nicht länger, als zur Abscheidung des Antimons nötig ist, einwirken, da bei zu langer Dauer aus der schwefel- oder vielmehr polysulfidreichen Lösung auch Spuren von Zinn mit zur Abscheidung gelangen. Aus diesem Grunde ist es auch nicht zu empfehlen, die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur mit schwachen Strömen, z. B. über Nacht, vorzunehmen, weil man dann mit ziemlicher Sicherheit ein zinnhaltiges Antimon erzielt. Die erst angegebene Methode mit starken Strömen bei sehr hoher Temperatur giebt, wie

in der Praxis sehr häufig bewiesen, ganz genaue Resultate; Misserfolge sind dann also nur der Nichtbeachtung eines der angeführten Punkte zuzuschreiben. Was bei der Abscheidung des Antimons aus der Natriumsulfid-Lösung (S. 147) in Bezug auf das Schwefelnatrium, Behandlung des Niederschlages u. s. w. gesagt ist, gilt auch hier. Hat man eine Schale als Elektrode für die Antimonabscheidung benutzt, so muss ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden. Die antimonfreie Lösung ist aber nun nicht ohne weiteres zur Zinnbestimmung geeignet. Man engt zunächst die Flüssigkeitsmenge auf ca. 150 ccm ein, versetzt dann diese oder die abgegossene ursprüngliche Lösung mit 25 bis 30 g Ammoniumsulfat und kocht $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang. Hierdurch wird Natriumsulfid in Ammonsulfid übergeführt. Die Beendigung dieser Umsetzung erkennt man an der entsprechenden Braunfärbung und am Geruch der Flüssigkeit. Ist die Umsetzung vor sich gegangen, so erhitzt man diese Lösung wieder auf 70 Grad und nimmt die Zersetzung mit 1 bis 2 Ampère vor; die Spannung beträgt 3,3 bis 4 Volt. Die Ausscheidung nimmt 1 Stunde in Anspruch. Mit 1 Ampère lassen sich pro Stunde 0,3 bis 0,4 g Zinn aus dieser Lösung ausfällen. Diese Zinnabscheidung kann auch bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden. Zinn schlägt sich grauglänzend nieder und wird, wie bei Zinn (S. 150) angegeben, weiter behandelt. Hat man vor Anfang der Zersetzung der Schwefelnatrium-Lösung die oben angegebene Menge und Konzentration dieser Lösung eingehalten, so besteht der an der Anode sich absetzende gelbe Niederschlag aus reinem Schwefelpulver, war die Menge zu gering an Schwefelnatrium, so scheiden sich mit dem Schwefel Anteile von Antimon- und Zinnsulfid an der Anode ab, die während der Elektrolyse meist nicht mehr in Lösung gehen. Liegt anstatt der oben genannten Salze ein Gemisch der beiden Sulfide vor, wie das beim Gange der Analyse vorkommt, so können dieselben direkt mit dem Ätznatron und der Natriumsulfid-Lösung behandelt und in derselben Weise getrennt werden. Eine Abweichung tritt nur dann ein, wenn der Sulfidniederschlag viel Schwefel beigemengt enthält. In diesem Falle würde sich eine Natriumpolysulfid-Lösung bilden, aus der sich Antimon nur unvollkommen abscheiden würde. Man behandelt daher eine solche polysulfidhaltige Antimonlösung, die man auch erhält, wenn antimon- und zinnhaltige Substanzen durch Schmelzen mit entwässertem Natriumhyposulfit oder mit Soda und Schwefel aufgeschlossen werden, mit einem Überschuss von ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd

und erwärmt; der Schwefel wird oxydiert, es tritt Entfärbung der Lösung ein. Die Lösung wird dann ziemlich weit abgedampft, von neuem mit 50 ccm Natriummonosulfid-Lösung versetzt und wie vorher besprochen behandelt.

Die elektrolytische Trennung von Antimon und Zinn übertrifft die anderen analytischen Trennungsmethoden der beiden Metalle durch ihre Einfachheit und Schnelligkeit. Es erfreut sich gerade deshalb die elektrolytische Scheidung von Antimon und Zinn in der analytischen Praxis einer sehr ausgebreiteten Verwendung.

Kadmium.

Kadmium gehört zu den Metallen, bei denen der Zersetzungspunkt der Salze oberhalb dem des Wasserstoffes liegt, es nimmt aber in dieser Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink eine Sonderstellung ein, indem es z. B. aus einer Lösung mit wenig freier Schwefelsäure sich ausscheidet. Aus der Lösung des Cyankalium-Doppelsalzes wird es ebenfalls viel leichter abgeschieden, als die anderen Metalle dieser Gruppe. Eine Analogie zu diesem Verhalten des Kadmiums bei der Elektrolyse bildet das Verhalten des Metalles gegenüber dem Schwefelwasserstoff. Die Trennung des Kadmiums von den Metallen, die aus saurer Lösung fallen, geschieht, wie bei den betreffenden Metallen angegeben ist, am besten in salpetersaurer Lösung. Schwieriger gestaltet sich die Trennung von den Metallen der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Zink.

Kadmium von Kupfer (s. S. 167). **Kadmium von Blei** (s. S 178).
Kadmium von Silber (s S. 180). **Kadmium von Quecksilber** (s. S. 182).

Kadmium von Zink.

Die Trennung des Kadmiums von dem ihm sehr ähnlichen Zink ist möglich, wenn man die Lösung der Doppelcyanide zersetzt. Das Kadmiumkaliumcyanid ist nämlich ziemlich stark in einfaches Salz gespalten, eine Trennung wird möglich, wenn man die neutrale Lösung beider Salze (Sulfate) mit 4 bis 5 g Cyankalium versetzt, auf ca. 150 ccm verdünnt und mit Strömen elektrolysiert, deren Spannung unter 2,6 Volt bleibt [Freudenberg[1]), Smith und Frankel[2])]. Die Ausscheidung geht sehr langsam von statten und braucht 18 bis 20 Stunden für 0,3 g Kadmium. Der Kadmiumniederschlag zeigt die silberweisse Farbe des Kadmium-Metalles. Zink

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 12. 116.
2) Americ. Chem. Journ. 3. 385.

bleibt bei diesen Strömen in Lösung, kann aber nach der Entfernung des Kadmiums direkt mit starken Strömen aus derselben Lösung auf eine andere Kathode abgeschieden werden. Man kann die Cyanzinkverbindung natürlich auch in eine andere Salzform überführen und der Elektrolyse unterwerfen, einfacher bleibt aber die erstere Methode.

Da Kadmium aus schwach schwefelsaurer Lösung sich ausscheidet, Zink aber aus einer solchen Lösung nicht fällt, so kann auch diese Form der Lösung zur Trennung benutzt werden. Man versetzt die Lösung beider Salze mit 3 bis 4 ccm konzentrierter Ammonsulfat-Lösung und giebt 2 bis 3 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu. Die auf das nötige Volum gebrachte Flüssigkeit wird mit ganz schwachen Strömen von 0,08 Ampère bei einer Spannung von 2,8 bis 2,9 Volt zersetzt. Die Scheidung ist vollkommen, den Vorzug vor dieser Methode behält jedoch die Cyankalium-Methode, da der Kadmiumniederschlag aus schwefelsaurer Lösung nicht immer unbedingt metallisch sich absetzt.

An Stelle der schwefelsauren Lösung sind solche mit wenig freier Essigsäure benutzt worden. Die Lösung der beiden Sulfate oder Acetate wird mit 3 g Natriumacetat versetzt und mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, verdünnt, auf 70 Grad C. erwärmt und bei dieser Temperatur mit Strömen von 2,2 Volt Spannung zersetzt. In 3 bis 4 Stunden ist 0,2 g Kadmium ausgefällt [Yver[1])]. Das Kadmium fällt krystallinisch.

Aus der Doppeloxalat-Lösung soll sich ebenfalls eine Trennung beider Metalle erzielen lassen [Eliasberg[2])]. Die von Säure befreite Lösung beider Salze wird mit 8 bis 10 g Kaliumoxalat und 2 g Ammonoxalat versetzt, verdünnt, und erwärmt mit Strömen von ca. 0,01 Ampère elektrolysiert. In 6 bis 7 Stunden ist das Kadmium (0,02 g) ausgefällt. Das Zink wird dann aus derselben Lösung, aber mit stärkeren Strömen, ausgefällt.

Auch die Anwendung der mit phosphorsaurem Natrium und Phosphorsäure versetzten Lösung ist zur Trennung beider Metalle in Vorschlag gebracht [Smith[3])]. Versetzt man die neutrale Lösung beider Salze mit 3 bis 4 g weinsaurem Natrium und freier Weinsäure, erwärmt die Lösung und zersetzt mit Strömen von 0,3 Ampère, so fällt ebenfalls das Kadmium allein vor dem Zink aus [Smith und Knerr[4])].

---

1) Bull. de la soc. chem. **34.** 18. Zeitschr. f. anal. Chem. 1881. **20.** 417.

2) Zeitschr. f. anal. Chem. **24.** 548.

3) Americ. Chem. Journ. **12.** 329. **13.** 206.

4) Ebendaselbst **8.** 200.

Kadmium von Nickel und Kobalt.

Die mit wenig freier Schwefelsäure angesäuerte Lösung giebt uns ein Mittel in die Hand, die Trennung dieser Metalle vornehmen zu können. Man versetzt, wie bei der Trennung des Kadmiums vom Zink, die Lösung der betreffenden Salze mit Ammonsulfat und wenig freier Schwefelsäure und elektrolysiert mit Strömen, deren Spannung 2,8 bis 2,9 Volt nicht übersteigen darf. Das Kadmium fällt aus dieser Lösung völlig frei von Nickel oder Kobalt. Vom Kadmiumniederschlage gilt dasselbe, was von demselben bei der Trennung des Kadmiums von Zink aus schwefelsaurer Lösung gesagt ist.

Ebenso wie die Trennung des Kadmiums von Zink, kann dieselbe zur Trennung des Kadmiums von Kobalt vorgenommen werden, indem die neutrale Lösung beider Salze mit 4 bis 5 g Cyankalium versetzt und mit schwachen Strömen, deren Spannung 2,6 Volt nicht übersteigt, elektrolysiert wird [Smith und Frankel[1]), Freudenberg[2])]. Nickel lässt sich jedoch auf diese Weise von Kadmium nicht trennen (Smith und Frankel, Freudenberg). Versetzt man dagegen die Cyanidlösung ausserdem noch mit 2 g Ätznatron, so soll sich über Nacht mit Strömen von 0,2 Ampère eine völlig nickelfreie Kadmiumausscheidung erzielen lassen (Smith und Wallace[3]). Auch für die Trennung des Kadmiums von Nickel und Kobalt sind Lösungen phosphorsaurer Salze mit wenig freier Phosphorsäure in Vorschlag gebracht.

Kadmium von Eisen.

Diese beiden Metalle lassen sich vollständig trennen, wenn man auch hierfür die zur Trennung des Kadmiums von Zink, Kobalt, Nickel benutzte Lösung mit schwefelsaurem Ammon und freier Schwefelsäure in Anwendung bringt. Bei der Elektrolyse dürfen dann keine höheren Spannungen wie 2,8 Volt verwendet werden. Der Kadmiumniederschlag ist auch hierbei nicht immer von der gewünschten Beschaffenheit. Auch die Phosphatlösung gestattet die Trennung beider Metalle.

Kadmium von Mangan.

Mangan scheidet sich aus schwefelsaurer Lösung als Superoxyd an der Anode ab, Kadmium fällt, wie bereits gezeigt, ebenfalls aus einer solchen Lösung, wenn der Säuregehalt nicht zu hoch steigt,

---

1) Americ. Chem. Journ. 12. 104.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. 12. 116.
3) Journ. anal. u. appl. Chem. 6. 87.

eine Trennung lässt sich also ausführen. Man nimmt von beiden Salzen nur geringe Mengen und macht die grössere, am besten rauhe, Elektrode zur Anode. Die Lösung ist dieselbe wie bei den vorhergehenden Trennungen angegeben.

Kadmium von Aluminium, Chrom, den Alkalien und den alkalischen Erden.

Eine Trennung des Kadmiums von diesen Metallen geht sehr leicht vor sich, sowohl in der mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung, als auch aus einer solchen, die mit Cyankalium im Überschuss versetzt ist, eine Ausscheidung der anderen Metalle findet nicht statt.

Kadmium von Arsen, Antimon, Zinn.

Ist Kadmium und Arsen zusammen in Lösung, so führt man letzteres in Arsensäure über, versetzt dann die neutrale Lösung mit 2 bis 3 g Cyankalium und zersetzt mit schwachen Strömen. Übersteigt die Spannung nicht 2,6 Volt, so ist die Scheidung eine vollständige [Freudenberg, Smith und Frankel[1])]. Die Elektrolyse nimmt sehr lange Zeit in Anspruch (10 Stunden). Sind Arsen, Antimon und Zinn in der höheren Oxydationsstufe vorhanden oder in eine solche übergeführt, so ist eine Trennung von Kadmium auch aus der mit Weinsäure versetzten ammoniakalischen Lösung möglich, nur fällt dabei das Kadmium in einer für die Wägung unbrauchbaren Form aus.

Kadmium von Wolfram, Molybdän, Osmium.

Nach Smith ist die Trennung des Kadmiums von diesen Metallen in einer mit überschüssigem Cyankalium versetzten Lösung möglich.

Eisen.

In welcher Weise Eisen von den aus sauren Lösungen fällbaren Metallen geschieden werden kann, ist bei den Trennungen der betreffenden Metalle aufgeführt. Im allgemeinen genügen Lösungen, die mit starken Mineralsäuren versetzt sind. Dagegen bietet die Trennung des Eisens von der Gruppe der ihm ähnlichen Metalle: Kobalt, Nickel, Zink grössere Schwierigkeiten, da man fast allein auf die Trennungen mit oxalsaurem Ammon angewiesen ist, will man genaue und von Kohlenstoff freie Niederschläge erzielen. Weinsaure und citronensaure Lösungen sind aus diesem Grunde nicht verwendbar.

1) Americ. Chem. Journ. 12. 428.

Eisen von Kupfer (s. S. 163). **Eisen von Blei** (s. S. 178).
Eisen von Silber (s. S. 180). **Eisen von Quecksilber** (s. S. 182).
Eisen von Kadmium (s. S. 190). **Eisen von Gold** (s. S. 184). **Eisen von Wismut** (s. S. 185).

Eisen von Kobalt und Nickel.

Die Versuche, Eisen von Kobalt und Nickel aus der Lösung ihrer Oxalatdoppelsalze zu trennen, sind sämtlich gescheitert und mussten misslingen, da die Zersetzungspunkte dieser Oxalatdoppelsalze sehr nahe beieinander liegen. Man kann sich nun in diesem Falle dadurch helfen [Classen[1]], dass man das Nickel- und Eisensalz löst, 8 g Ammonoxalat hinzugiebt, verdünnt und die Lösung mit dem Salzgemisch bei 60 bis 70 Grad mit Strömen von 1 bis 2 Ampère (Spannung 3 bis 4 Volt) zersetzt. Dabei scheidet sich eine stahlgraue glänzende Legierung beider Metalle ab, in 2 bis 3 Stunden ungefähr. 0,3 g. Bei Benutzung schwächerer Ströme ist wenigstens gegen Ende der Elektrolyse auf mindestens 1 Ampère zu verstärken, um die Reste der Metalle aus der Lösung auszufällen. Das Metallgemisch wird gewaschen und behandelt, wie bei der Ausfällung der einzelnen Metalle angegeben ist. Die gewogene Legierung wird dann durch Erwärmen mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Lösung gebracht, was nur sehr langsam von statten geht, da diese Legierung sehr widerstandsfähig ist. Diese Lösung enthält nun das Eisen als Eisenoxydul, welches mit Permanganat titriert wird. Die Titration ist aber der grünen Farbe des vorhandenen Nickelsalzes wegen nicht sofort ausführbar. Man kompensiert daher die grüne Farbe des Nickelsalzes durch Zusatz von Kobaltsulfat-Lösung, wodurch eine farblose Flüssigkeit entstehen soll, was aber je nach der Art der zum Lösen benutzten Säure durchaus nicht immer der Fall ist. Die Eisentitration in einer solchen Lösung bleibt unscharf und ungenau. Die Trennung des Eisens von Kobalt kann in derselben Weise vorgenommen werden, nur geschieht dann die Kompensation der roten Farbe mit Nickelsulfat. Die Ergebnisse sind dieselben.

Einen anderen Weg zur Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt schlägt Vortmann ein. Das Eisen in der gemischten Salzlösung wird mit Brom zu Oxyd oxydiert, die Lösung mit 6 bis 8 g Ammonsulfat und einem schwachen Überschuss von Ammoniak versetzt. Das durch Ammoniak ausgefällte Eisenhydroxyd bleibt als Flocken in der Lösung. Durch einen Strom von 0,4 bis 0,8 Ampère

1) Elektrolyse.



wird in ziemlich kurzer Zeit alles Kobalt oder Nickel an der Kathode niedergeschlagen. Dieser Niederschlag enthält nun immer etwas Eisen, welches nach dem nochmaligen Lösen durch eine zweite Fällung beseitigt werden muss. Eine solche doppelte Fällung macht eine elektrolytische Methode unbequem, ausserdem ist aber eine Trennung, bei der der eine zu trennende Körper sich als Flocken in der Lösung aufhält, nie als eine empfehlenswerte Methode anzusehen.

Eine einfache scharfe elektrolytische Trennungsmethode existiert nicht. Es liegt hierfür analytisch auch kein Bedürfnis vor, da auf chemischem Wege eine einfache Scheidung beider Metalle möglich ist.

Eisen von Zink.

Auch die Trennung des Eisens von Zink aus der Lösung der Oxalatdoppelsalze ist aus den bei der Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt angegebenen Gründen nicht möglich. Classen[1]) empfiehlt daher unter den bei der vorigen Trennung angegebenen Bedingungen beide Metalle gleichzeitig auszufällen, zur Wägung zu bringen und nach dem Lösen der Metall-Legierung das Eisen mit Permanganat zu titrieren. Hier stört allerdings die Farbe der Zinklösung nicht, aber die Abscheidung der beiden Metalle zu gleicher Zeit zeigt einige Eigentümlichkeiten. Zersetzt man eine Lösung der Doppeloxalate von beiden Metallen, die ungefähr in gleichen Mengen vorhanden sind, so scheidet sich zuerst Zink und wenig Eisen ab. Bei fortschreitender Elektrolyse löst sich der Zinkniederschlag unter Gasentwickelung wieder auf. Nur wenn der Zinkgehalt weniger als $^1/_3$ des vorhandenen Eisens ist, geht die Abscheidung beider Metalle glatt von statten.

Vortmann[2]) versetzt die Lösung beider Metalle mit so viel Cyankalium, dass sie sich im Überschuss eben wieder auflösen, und giebt Natronlauge hinzu, um das Eisen als Natriumferrocyanid in Lösung zu haben, welches ja durch den Strom in Gegenwart freien Alkalis nicht zersetzt wird. Ein zu grosser Zusatz von Cyankalium verlangsamt die Ausscheidung. Die vorgeschlagene Stromdichte ist 0,3 bis 0,6 Ampère. Das Zink fällt also aus, während Eisen in Lösung bleibt. Für praktische Zwecke gilt dasselbe, was bei der Trennung von Eisen und Nickel gesagt ist.

1) Elektrolyse.

2) Monatsh. f. Chemie 14. 536.

Eisen von Mangan.

Eine grosse Zahl Versuche sind angestellt worden mit allen möglichen Salzen, um die beiden Metalle zu trennen, eine zuverlässige vollständige Trennung ist aber nicht zu ermitteln gewesen. Bei den meisten Methoden wird darauf hingearbeitet, dass Mangan in Lösung bleibt oder sich als Superoxyd abscheidet, während gleichzeitig die Eisenabscheidung an der Kathode vor sich gehen soll. Der Erfolg ist jedoch der, dass (wenigstens bei der ersten Fällung) die Eisenabscheidung unvollständig ist, der Mangansuperoxyd-Niederschlag aber Eisen eingeschlossen enthält.

An diesen Mängeln krankt die Classen'sche Methode[1]), welche vorschreibt, die Lösung beider Metalle mit grossem Überschuss von Ammonoxalat (8 bis 10 g) zu versetzen und auf 50 bis 60 Grad erwärmt mit Strömen von ca. 1 Ampère zu elektrolysieren (Spannung 3,1 bis 3,8 Volt). Es setzt sich hierbei zunächst nur ein kleiner Teil des Mangans an der Anode als Superoxyd ab. Nimmt man weniger Ammonoxalat, so bildet sich Übermangansäure, später scheidet sich aber doch Mangansuperoxyd ab, welches Eisen mit niederreisst. In der Regel ist die Flüssigkeit von braunen, flockigen Abscheidungen vollkommen getrübt, die sich teilweise fest auf der Kathode ablagern. Diese Methode giebt ungenaue Resultate, trotz aller gegenteiligen Behauptungen.

Auch mit der von Brand[2]) empfohlenen Methode mit Zusatz von pyrophosphorsaurem Natrium und Ammonoxalat sind keine genauen Resultate zu erzielen.

Versucht man die Trennung des Eisens von Mangan in einer mit 20 bis 30 g Ammoniumacetat versetzten Lösung vorzunehmen, so geht die Mangansuperoxyd-Abscheidung ebenfalls nicht zu Ende; es bildet sich Eisenoxydul, welches das Mangansuperoxyd wieder auflöst. Engels[3]) sucht durch Zusatz von Oxydationsmitteln die Bildung von Eisenoxydul zu umgehen. Bei Benutzung von Chromsäure schied sich wohl alles Mangan als Superoxyd ab, der Niederschlag enthielt jedoch bis 0,02 g Eisen, wahrscheinlich in Form von Sauerstoffverbindungen.

Eisen von Aluminium.

Wird eine Eisensalz-Lösung mit etwas Alaun und 8 g Ammonoxalat versetzt und elektrolysiert, so scheidet sich anfangs allein

1) Elektrolyse.
2) Zeitschr. f anal. Chem. 28. 581.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. 2. 414.

Eisen aus. Aluminium lässt sich aus wässeriger Lösung überhaupt nicht reduzieren, die Trennung müsste also eine vollkommene sein. Im Laufe der Elektrolyse von ammonoxalathaltigen Flüssigkeiten entwickelt sich aber an der Anode Kohlensäure, in der Lösung entsteht Ammoniumkarbonat, welches Aluminium als Hydroxyd in Flocken ausscheidet. Diese Ausscheidung verunreinigt aber in keiner Weise den Eisenniederschlag. Man nimmt die Elektrolyse in der Kälte vor und vermeidet stärkere Ströme als 1 Ampère, um nicht durch Erwärmung des Elektrolyten die Ammoniumkarbonat-Bildung zu beschleunigen. Die Spannung beträgt 3 bis 3,8 Volt. 0,1 g Eisen braucht rund 4 Stunden zur Abscheidung. In den meisten Fällen scheidet sich Eisen glatt ab, nur gegen Ende der Elektrolyse fällt Aluminiumhydroxyd und setzt sich auf dem Eisenniederschlage fest an, von dem es, ohne Schaden für den Eisenüberzug, durch Abreiben mit einem Tuche entfernt werden kann. Aluminium muss gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Will man die Ausscheidung des Aluminiumhydroxydes umgehen, so versetzt man die mit Alaun gemischte Eisensalz-Lösung mit 1 g weinsaurem Kalium, erwärmt auf 50 bis 60 Grad und elektrolysiert mit etwa 1 Ampère. Die Spannung beträgt 4 bis 5 Volt. 0,1 g Eisen ist in 5 bis 6 Stunden abgeschieden. Die Lösung bleibt bis ans Ende klar, das Eisen fällt blank aus, enthält aber etwas Kohlenstoff eingeschlossen, dessen Menge jedoch im Maximum 1 mg bei obiger Weinsäuremenge beträgt, so dass die erhaltenen Resultate nicht wesentlich falsch ausfallen.

Eisen von Chrom.

Eine Eisenoxyd- oder Oxydul-Lösung mit einem beliebigen Chromsalze versetzt und durch Hinzufügen von ca. 8 g Ammonoxalat in die betreffenden Doppeloxalate übergeführt, ergiebt bei der Elektrolyse mit Stromdichten von 1 bis 2 Ampère und Spannungen von 3,3 bis 3,7 Volt bei einer Temperatur von 60 Grad einen glänzenden Eisenniederschlag. 3 bis 4 Stunden sind zur Abscheidung von 0,1 g Eisen erforderlich. Das Chromsalz geht während der Elektrolyse in chromsaures Salz über. Chrom muss gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Kobalt und Nickel.

Da Kobalt und Nickel zur Gruppe derjenigen Metalle gehören, die aus sauren Lösungen durch den Strom im allgemeinen nicht abgeschieden werden, so liessen sich die Trennungen von den anderen

Metallen meist leicht durchführen. Diese sind bei den Trennungen der betreffenden Metalle bereits besprochen. Auch einige Trennungen von Metallen derselben Gruppe sind schon angeführt.

Kobalt und Nickel von Kupfer (s. S. 165).

Kobalt und Nickel von Silber (s. S. 180). **Kobalt und Nickel von Quecksilber** (s. S. 182). **Kobalt und Nickel von Wismut** (s. S. 185). **Kobalt und Nickel von Blei** (s. S. 178). **Kobalt und Nickel von Kadmium** (s. S. 190). **Kobalt und Nickel von Eisen** (s. S. 192).

Kobalt von Nickel.

Zur elektrolytischen Trennung dieser beiden Metalle, die durch ihre Eigenschaften miteinander so eng verwandt sind, giebt es bis jetzt nur zwei Vorschläge, beide von Vortmann[1]). Der erste besteht darin, die neutralen Sulfate beider Metalle mit Sulfaten der Alkalien oder alkalischen Erden und einem Chloride zu versetzen und einen Strom hindurchzuleiten, dessen Richtung öfter umgekehrt wird. Hierdurch findet abwechselnd Oxydation und Reduktion statt, Kobalt soll dabei als Hydrat gefällt werden, während Nickel in Lösung bleibt. Das Verfahren als solches eignet sich nicht für analytische Elektrolyse, da quantitative Resultate nicht zu erwarten sind. Nach dem andern Vorschlage benutzt man einen Zusatz von weinsaurer Alkalilösung mit wenig Jodkalium. Die Methode giebt ebenfalls nicht immer gute Resultate. Eine scharfes elektrolytisches Trennungsverfahren existiert also nicht.

Nickel und Kobalt von Zink.

Für die Trennung dieser Metalle lässt sich ein doppelter Weg einschlagen. Entweder man scheidet das Nickel ab, und Zink bleibt in Lösung, oder man verfährt umgekehrt.

Den letzteren Fall hat man vor sich, wenn man die Lösung beider Salze, die in Mengen mit je ca. 0,2 g Metall vorhanden sind, mit 5 bis 6 g Seignettesalz (weinsaures Kali-Natron) und mit überschüssiger Natronlauge versetzt und auf das nötige Volum verdünnt [Vortmann[2])]. Man leitet nun bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von 0,3 bis 0,6 Ampère hindurch. In $2^1/_2$ bis $3^1/_2$ Stunden ist die Abscheidung des Zinkes vollendet. An der Anode erscheint manchmal etwas Nickeloxydul. Es kann vorkommen, dass sich gegen Ende der Elektrolyse in der Flüssigkeit Flocken von Nickelhydroxyd bilden und schliesslich eine Nickelschicht auf dem Zinke

---

1) D. R.-P. Kl. 40. 78236. Monatshefte f. Chem. 14. 548.

2) Monatsh. f. Chem. 14. 536.

abscheidet, die sich durch feine braune Streifen kenntlich macht. Diese Erscheinung tritt aber nur ein, wenn die Elektrolyse übermässig lange gedauert hat. Um nun in einfacher Weise zu ermitteln, ob die Zinkfällung beendigt ist, wird empfohlen, einen schmalen Messingstreifen über den Rand der Schale zu hängen und zu beobachten, ob noch eine Zinkausscheidung stattfindet. Die von Zink befreite Nickel-Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit überschüssigem Ammoniak versetzt und nach der bei Nickel angegebenen Ammonsulfat-Methode behandelt. Auch kann man die Nickel-Lösung direkt mit 25 ccm Ammoniak und 15 bis 20 g Ammonkarbonat versetzen und bei 50 bis 60 Grad mit 0,8 bis 1 Ampère elektrolysieren, die 0,2 g Nickel werden in 1 bis 2 Stunden ausgefällt.

Eine andere Methode [v. Foregger[1])] schlägt zur Trennung von Nickel und Zink den andern Weg ein, Nickel wird ausgeschieden, und Zink bleibt in Lösung. Die beiden Sulfate in Mengen von ca. 0,2 g Metall werden gelöst, die Lösung mit 10 g Ammonsulfat, 10 g Ammonkarbonat und 10 ccm starkem Ammoniak versetzt, auf ca. 150 ccm verdünnt, auf 50 bis 60 Grad erwärmt und der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Anfangs wählt man zur Einleitung der Zersetzung eine Stromdichte von 0,3 bis 0,5 Ampère, die dann aber im Laufe der Zersetzung auf 1 bis 1,5 Ampère erhöht wird. Nickel scheidet sich als festhaftender Niederschlag ab, während Zink auch bei den grossen Stromdichten in Lösung bleibt. Auffällig ist dabei, dass gelegentlich der Nickelniederschlag eine Braunfärbung annimmt, die nicht von beigemengtem Zink, sondern von eingeschlossenem Nickeloxyd herrührt, wodurch die Resultate zu hoch ausfallen. Die abgegossene Zinklösung wird zur Bestimmung des Zinks mit Natronlauge übersättigt, auf 60 bis 70 Grad erwärmt und mit 0,8 bis 1 Ampère elektrolysiert. In $3^1/_2$ Stunden ist alles Zink ausgefällt. Selbstverständlich lässt sich auch das Zink in der abgegossenen Lösung in das Cyanid, Oxalat u. s. w. überführen und aus einer solchen Lösung ausfällen.

Beide Methoden können nebeneinander benutzt werden.

Kobalt und Nickel von Mangan.

Von Classen[2]) ist in Vorschlag gebracht zur Trennung dieser Metalle die Sulfatlösung mit ca. 8 g Ammonoxalat zu versetzen, und die auf 50 bis 60 Grad erwärmte Lösung in ähnlicher Weise, wie

1) Dissertation. Bern 1896.

2) Elektrolyse.

bei der Trennung des Eisens von Mangan angegeben, mit Strömen von ca. 1 Ampère (Spannung 3,1 bis 3,6 Volt) zu zersetzen. Kobalt und Nickel scheiden sich an der Kathode ab, Mangan wird zunächst durch das Ammonoxalat gehindert, sich abzuscheiden, es entstehen aber in der Lösung Flocken von dunkelgefärbten Manganverbindungen, die sich fest auf dem Kobalt- oder Nickelniederschlag absetzen. Diese Abscheidung ist weder durch Regulierung der Wärme, noch durch Änderung des Ammonoxalatzusatzes ganz zu verhindern. Die Methode ist ungenau.

Kobalt von Mangan nach dem Vorschlage von Brand[1]) mit pyrophosphorsaurem Natriumzusatz zu trennen, gelingt nicht. Nickel lässt sich dagegen aus einer solchen Lösung trennen, die mit 15 Proz. Ammoniak versetzt ist, wenn die vorhandenen Metallmengen sehr geringe sind.

Beide Methoden sind also nicht empfehlenswert.

Nickel und Kobalt von Aluminium, Chrom.

Die Trennung dieser Metalle wird in derselben Weise vorgenommen, wie bei den Trennungen des Eisens von Aluminium und Chrom angegeben ist.

Zink.

Da Zink ebenfalls zur Gruppe der Metalle gehört, deren Ausscheidung schwieriger erfolgt, als die des Wasserstoffes, so ist eine Trennung von den anderen Metallen, wie bereits gezeigt, leicht möglich. Auch von manchen Metallen derselben Gruppe sind Trennungen aufgefunden.

Zink von Kupfer (s. S. 162). **Zink von Blei** (s. S. 178).

Zink von Silber (s. S. 180). **Zink von Quecksilber** (s. S 182.)

Zink von Gold (s. S. 184). **Zink von Wismut** (s. S. 185).

Zink von Kadmium (s. S. 188). **Zink von Eisen** (s. S. 193).

Zink von Kobalt und Nickel (s. S. 196).

Zink von Mangan, Aluminium, Chrom.

Für die Trennung des Zinks von Mangan gelten dieselben Angaben, die für die Trennung des Eisens und Kobalts von Mangan gemacht worden sind. Dasselbe gilt für die Trennungen des Zinks von Aluminium und Chrom.

---

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 28. 581.



Mangan.

Mangan, welches fast immer als Superoxyd fällt, lässt sich in saurer Lösung von einer Reihe Metalle trennen, wie das bei den einzelnen Metallen besprochen ist. Dagegen macht die Trennung des Mangans von der andern Gruppe der Metalle einige Schwierigkeiten und liefert meist ungenügende Resultate. Die Trennungen sind bei den betreffenden Metallen behandelt.

Trennung mehrerer Metalle.

Sind mehrere Metalle in derselben Lösung vorhanden, so kann man zur Trennung derselben in verschiedener Weise verfahren, je nach der Natur der betreffenden Metalle. Magnesium, Aluminium, Chrom, Calcium, Baryum, Strontium, Kalium, Natrium, bleiben an und für sich schon immer in Lösung, da das Metall unter den üblichen Stromverhältnissen nicht zur Abscheidung gebracht werden kann. Die übrigen Metalle lassen sich nun sehr leicht durch Herstellung einer Lösung mit bestimmter freier Säure in zwei grosse Gruppen scheiden. Dabei kann es vorkommen, dass man gezwungen ist, einmal mehrere gleichzeitig abzuscheiden, die man erst nach dem Wiederauflösen voneinander trennen kann. Hätte man beispielsweise Silber, Kupfer, Kadmium, Zink in Lösung, so würde man Silber und Kupfer erst zusammen ausfällen, dann besonders lösen und trennen. Ist Blei mit in Lösung, so ist die Trennung auch sehr einfach. Die aus saurer Lösung fällbaren gehen an die Kathode, Blei als Superoxyd an die Anode, die Metalle der Gruppe Zink, Eisen u. s. w. bleiben zunächst in Lösung. Häufig wird auch, je nach den vorhandenen Metallen, eine Trennung verschiedener Metalle voneinander in Cyankalium-Lösung oder einer andern Form sich vornehmen lassen.

Für praktische analytische Zwecke ist es aber vorteilhafter, wenn viele Metalle in Lösung sind und die Elektrolyse benutzt werden soll, durch einfache chemische Reaktionen die Metalle soweit zu sondern, dass entweder nur noch Metallausscheidungen vorzunehmen sind, oder wenigstens klare Verhältnisse für die auszuführenden Trennungen geschaffen werden. Beispiele hierfür finden sich in dem folgenden praktischen Teile.

D. Angewandte Beispiele.

Legierung von Kupfer und Zink [Blei, Eisen]. (Messing. Tombak.)

Man löst von der Legierung, die man durch Bohren oder Feilen zerkleinert hat, ca. 0,5 g in verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure unter Erwärmen auf. — Die zur Elektrolyse nötige Säuremenge beträgt 5 bis 10 ccm starke Salpetersäure oder 3 bis 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Die noch warme Lösung wird auf etwa 150 ccm verdünnt und im Becherglase mit der Mantelelektrode oder in der Schale mit Strömen von ca. 1 Ampère unter den bei der Trennung von Kupfer und Zink (S. 162) angegebenen Bedingungen elektrolysiert. Liegt ein mit Blei verunreinigtes Messing vor, so muss man die salpetersaure Lösung verwenden; Blei scheidet sich an der Anode ab, die man vorher ebenfalls gewogen hat. Man nimmt in diesem Falle die kleinere Elektrode als Anode, da Blei nur als Verunreinigung in ganz kleinen Mengen im Messing vorkommt. Hat sich nun alles Kupfer abgeschieden, was ungefähr in 3 bis 4 Stunden der Fall ist, so werden die Elektroden aus der Flüssigkeit entfernt, bezw. die Schale ohne Stromunterbrechung ausgewaschen. Die übrigbleibende salpetersaure Zinklösung wird am besten mit wenig Schwefelsäure versetzt und eingedampft, bis alle Salpetersäure verschwunden ist. Die Sulfate von Zink und Eisen nimmt man mit wenig Wasser auf und fällt am einfachsten durch schwaches Übersättigen mit Ammoniak das Eisen als Hydroxyd heraus, welches nachher geglüht und gewogen wird, oder aus einer Ammonoxalat-Lösung besonders elektrolytisch bestimmt werden kann. Ebenso verfährt man, wenn die Ausfällung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung vorgenommen wurde, mit der schwefelsauren Lösung. Die schwach ammoniakalische Zinklösung versetzt man mit einigen Gramm Cyankalium oder mit Ammonoxalat oder Laktat nach einer der bei Zink (S. 123 bis 125) beschriebenen Methoden und schlägt das Zink auf einer mit Kupfer oder Silber vorher überzogenen Elektrode nieder. Die Behandlung der Kupfer- wie Zinkniederschläge ist natürlich dieselbe, wie bei den einzelnen Metallen ausführlich besprochen. Es ist praktischer, das Eisen durch Ammoniak auszufällen und besonders zu bestimmen, als Zink und Eisen zusammen niederzuschlagen und dann eine Trennung beider vorzunehmen, die an den angegebenen Mängeln leidet.

Messing besteht in der Regel aus annähernd 65 Proz. Kupfer und 35 Proz. Zink; Blei und Eisen sind meist nur in Spuren vorhanden.

Legierung von Kupfer und Silber (Silbermünzen).

Man löst zur Ermittelung der Menge der einzelnen Bestandteile 0,2 bis 0,6 g Bohr- oder Feilspäne der Legierung in wenig Salpetersäure und unterwirft diese Lösung direkt unter den (S. 172) bei der Trennung von Kupfer und Silber angegebenen Bedingungen der Elektrolyse, oder man neutralisiert die Salpetersäure mit etwas Natronlauge, versetzt mit überschüssigem Cyankalium und nimmt die Zersetzung aus dieser Lösung in der an der gleichen Stelle angegebenen Weise vor.

Deutsche und nordamerikanische Silbermünzen enthalten 90 Proz. Silber, von den französischen nur die Fünffrancs-Stücke, die kleineren 83,5 Proz., die englischen 92,5 Proz.

Legierung von Kupfer und Nickel (Nickelmünzen).

Zur Analyse von Nickelmünzen löst man 0,3 bis 0,5 g der Legierung in Form von Spänen oder kleinen Stücken in verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure. Die salpetersaure Auflösung versetzt man noch mit 5 ccm starker Salpetersäure und elektrolysiert, wie bei der Trennung von Kupfer und Nickel (S. 165) angegeben ist. Zur Bestimmung des Nickels ist die salpetersaure Lösung durch Abdampfen in eine Sulfatlösung zu verwandeln, die dann, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, direkt zur Elektrolyse benutzt werden kann. Hatte man die Späne der Münzlegierung in Schwefelsäure gelöst, was etwas längere Zeit in Anspruch nimmt, so erspart man das Eindampfen und kann aus der schwefelsauren Lösung direkt das Kupfer fällen, dann mit Ammoniak übersättigen und das Nickel ausscheiden. Die näheren Angaben über die Stromverhältnisse finden sich S. 166 angegeben.

Ist als Verunreinigung etwas Eisen vorhanden, so fällt dieses beim Ammoniakzusatz vor der Nickelbestimmung als Hydroxyd aus, wird abfiltriert und geglüht oder wieder gelöst und aus Ammonoxalat-Lösung elektrolytisch abgeschieden.

Die Nickelmünzen des Deutschen Reichs enthalten 75 Proz. Kupfer und 25 Proz. Nickel.

Legierung von Kupfer, Zink, Nickel (Neusilber, Argentan).

Zur Trennung dieser drei Metalle auf elektrolytischem Wege sind drei verschiedene Methoden verwendbar. Entweder man fällt zunächst aus der salpetersauren Lösung das Kupfer allein und trennt dann in der kupferfreien Flüssigkeit Zink vom Nickel, oder man schlägt aus einer alkalischen Seignettesalz-Lösung Kupfer und Zink als Legierung nieder und bestimmt das Nickel im Rückstande, oder

endlich man benutzt eine ammoniakalische Lösung mit Ammonkarbonat, aus welcher sich zunächst eine Legierung von Kupfer und Nickel ausscheidet, während Zink in Lösung bleibt. Zur Ausführung der ersten Methode wägt man 0,2 bis 0,4 g Neusilber, am besten in feinen Spänen ab, bringt diese in ein Becherglas und löst mit verdünnter Salpetersäure. Nach erfolgter Lösung versetzt man mit weiteren 20 bis 30 ccm starker Salpetersäure, verdünnt die Flüssigkeit auf 150 ccm und elektrolysiert die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung im Becherglase mit einer Mantelelektrode oder benutzt die Schale. Die Stromdichte beträgt 0,5 bis 1 Ampère bei 2,5 bis 2,8 Volt Spannung. In 2 bis 3 Stunden ist alles Kupfer ausgefällt. Die rückständige salpetersaure Lösung wird nun am besten mit Schwefelsäure abgedampft und die neutral gemachte Sulfatlösung in einer der (S. 196 und 197) angegebenen Weisen behandelt, so dass also entweder zunächst Zink ausgeschieden und Nickel nachher bestimmt wird, oder umgekehrt.

Nach der andern Methode löst man 0,2 bis 0,4 g Neusilber wieder in Salpetersäure, dampft mit wenig Schwefelsäure ein, versetzt die Sulfatlösung der Metalle mit 6 g Seignettesalz und 4 bis 5 g Ätzkali, verdünnt auf 150 ccm, erwärmt auf 40 bis 50 Grad und elektrolysiert mit Stromdichten von 0,6 bis 0,7 Ampère. In 3 bis 4 Stunden ist alles Kupfer und Zink als Legierung ausgefällt, und zwar scheidet sich das Kupfer zuerst und schneller als Zink aus, die rote Farbe des Niederschlages geht allmählich in die graue des Zinkes über. Nach dem Auswaschen wird die Legierung in einigen Kubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure gelöst und in der bei der Trennung von Kupfer und Zink (S. 162) angegebenen Weise getrennt; mit Stromdichten von 1 Ampère ist die Ausscheidung des Kupfers in 2 bis 3 Stunden vollendet. In die von Kupfer und Zink befreite Nickel-Lösung giebt man direkt 15 g Ammonkarbonat, erwärmt auf 30 bis 50 Grad und elektrolysiert mit Strömen von 0,8 bis 1 Ampère, wobei das Nickel in 2 bis 4 Stunden hellglänzend ausgefällt wird.

Nach der dritten Methode löst man wieder 0,2 bis 0,4 g Neusilber in Salpetersäure, dampft mit Schwefelsäure ab und versetzt die Sulfatlösung mit 10 g Ammoniumkarbonat, 15 g Ammoniumsulfat und 10 ccm Ammoniak. Die verdünnte Lösung wird auf 50 Grad erwärmt und mit 0,5 Ampère Stromdichte elektrolysiert. Die Fällung der Kupfer-Nickel-Legierung nimmt 4 bis 5 Stunden in Anspruch. Bei zu langer Dauer kann eine Bräunung des Niederschlages durch entstehendes Nickeloxydul auftreten. Die Kupfer-Nickel-Legierung wird aus schwefel- oder salpetersaurer Lösung (wie S. 165 angegeben)

getrennt. Zur Zinkausscheidung versetzt man die rückständige Lösung mit Ammonoxalat oder Cyankalium, oder man vertreibt das Ammoniak zum grössten Teil, versetzt mit 2 bis 3 g Ätznatron und nimmt die Bestimmung des Zinkes in der entsprechenden Weise vor, wie es bei Zink (S. 123 bis 125) angegeben ist. Sollte die Legierung etwas Eisen enthalten, so fällt dieses schon bei der Behandlung mit Ammoniak aus, wird abfiltriert und gewichtsanalytisch bestimmt oder in Doppeloxalat verwandelt, nach S. 114 elektrolytisch niedergeschlagen.

Die Zusammensetzung der Neusilber-Legierungen schwankt zwischen folgenden Grenzen: Kupfer 50 bis 66 Proz., Zink 19 bis 31 Proz., Nickel 10 bis 18 Proz.

Legierung von Kupfer, Zink, Nickel und Silber. (Ältere Schweizer Nickelmünzen. Chinasilber.)

Die früheren Schweizer Nickelmünzen waren eine wirkliche Legierung von Kupfer, Zink, Nickel und wenig Silber, während das Chinasilber (Christofle-Metall) ein silberplattiertes Neusilber vorstellt.

Zur Analyse dieser Legierung kann man ebenfalls in verschiedener Weise verfahren. Man löst wieder 0,2 bis 0,4 g Metall, am besten in Form von Feilspänen, in wenig Salpetersäure. Diese Lösung verdünnt man nun, fällt mit wenig Tropfen Salzsäure das Silber aus der Lösung aus, erwärmt, filtriert und behandelt die Kupfer, Nickel und Zink enthaltende Lösung nach einer der bei Neusilber angegebenen Methoden. Das ausgeschiedene Chlorsilber kann als solches gewichtsanalytisch bestimmt oder, in Cyankalium gelöst, nach der (S. 138) bei Silber beschriebenen Methode elektrolytisch abgeschieden werden. In letzterem Falle ist der geringen Silbermenge wegen die kleinere Elektrode als Kathode zu benutzen.

Ein anderer Weg ist der, dass man aus der salpetersauren Auflösung nach der bei Neusilber zuerst angegebenen Methode direkt Silber und Kupfer zusammen abscheidet, diese dann wieder löst und (nach S. 172) trennt, oder aber richtiger von vornherein nur so schwache Ströme und geringe Spannung anwendet, dass sich aus der salpetersauren Lösung zunächst nur Silber allein abscheidet, nach dessen Ausfällung dann Kupfer mit starken Strömen abgeschieden wird. Die andern Metalle werden dann nach einer S. 196 angegebenen Methode getrennt.

Legierung von Kupfer und Zinn (Bronze).

Man löst 0,2 bis 0,4 g der höchst fein zerkleinerten Legierung in 6 ccm Salpetersäure (1,5 spec. Gewicht) und lässt dann 3 ccm Wasser

hinzufliessen. Nachdem die Zersetzung beendet, wird zum Sieden erhitzt, mit 15 ccm siedenden Wassers verdünnt und nach dem Absetzen des Zinnoxydes dieses abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat enthält alles Kupfer. Man giebt noch weitere 5 bis 10 ccm Salpetersäure hinzu und scheidet das Kupfer unter den (S. 106) angegebenen Bedingungen aus. Hält man beim Lösen obige Konzentrationsverhältnisse ein, so ist das gefällte Zinnoxyd kupferfrei, während sonst der Zinn-Niederschlag leicht Kupfer einschliesst. Das abfiltrierte Zinnoxyd wird entweder geglüht und gewogen oder noch feucht mit Schwefelammon-Lösung behandelt und die entstandene Schwefelzinn-Lösung zur Abscheidung des Zinnes (nach S. 149) elektrolysiert.

Man kann bei dem Lösen der Legierung auch so verfahren, dass man in Königswasser löst, zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Schwefelnatrium behandelt, wodurch Zinn in Lösung geht, Kupfer als Schwefelkupfer zurückbleibt. Die Zinnlösung wird durch Kochen mit Ammonsulfat (s. S. 187) in Schwefelammon-Lösung umgewandelt und ist dann direkt zur Elektrolyse fertig. Das mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschene Schwefelkupfer wird in der nötigen Menge Salpetersäure in Lösung gebracht und das Kupfer in der (S. 106) angegebenen Weise abgeschieden. Schwefelammon kann nicht direkt zum Ausziehen benutzt werden, da Kupfer in Mehrfach-Schwefelammon etwas löslich ist.

Aus Kupfer und Zinn bestehen: die Bronze der Alten; Kanonenmetall (mit 9 bis 10 Proz. Zinn); Glockenmetall (mit 20 bis 25 Proz. Zinn); Spiegelmetall (mit 30 bis 35 Proz. Zinn).

Legierung von Kupfer, Zinn, Zink (Reichskupfermünzen. Neuere Bronze.)

Eine fein zerkleinerte Menge von 0,2 bis 0,5 g wird in der bei Bronze eben besprochenen Weise mit Salpetersäure in Lösung gebracht, Zinnoxyd abfiltriert, ausgewaschen und aus der Schwefelammon-Lösung (S. 149) abgeschieden oder direkt gewogen. Die Salpetersäure-Lösung, enthaltend Kupfer und Zink, wird genau nach den bei der Trennung von Kupfer und Zink (S. 162) gemachten Angaben behandelt. Ist Blei vorhanden, wie es in manchen Bronzen in geringer Menge vorkommt, so scheidet sich dieses bei der Ausfällung des Kupfers aus der salpetersauren Lösung an der Anode als Superoxyd ab und wird als solches gewogen.

Die Kupfermünzen enthalten 95 Proz. Kupfer, 4 Proz. Zinn, 1 Proz. Zink.

Legierung von Kupfer, Zinn, Zink, Phosphor (Phosphorbronze).

Behandelt man eine Probe dieser Legierung mit Salpetersäure in der bei Bronze angegebenen Weise, so bleibt ein Rückstand von Zinn und Phosphorsäure, welchen man zur Wägung bringt. Eine andere Probe wird ebenso behandelt, der Zinnphosphat-Niederschlag wird wieder mit Schwefelnatrium behandelt, um das Zinn auszuziehen, die Schwefelnatrium-Lösung in Schwefelammonium übergeführt und elektrolysiert. Die Differenz zwischen dem Gewicht des Zinnes und der Summe von Zinn und Phosphorsäure ergiebt durch Umrechnung den Phosphorgehalt. Der Rückstand von Schwefelkupfer und Schwefelzink wird in Salpetersäure gelöst und wie vorher bei den beiden Bronzen angegeben, behandelt.

Legierung von Zink und Zinn (Unechtes Blattsilber).

Man löst eine geringe Gewichtsmenge in der bei Bronze angegebenen Weise in Salpetersäure und bestimmt das Zinn, wie dort angegeben. Die salpetersaure Lösung wird durch Verdampfen mit Schwefelsäure von Salpetersäure befreit und die Zinksulfat-Lösung nach der Neutralisation, wie bei Zink (S. 123) angegeben, durch Elektrolyse zersetzt.

Legierung von Kupfer und Aluminium (Aluminiumbronze).

Man löst die zerkleinerte Probe in Salpetersäure, giebt zu der Lösung noch einen weiteren Zusatz von Salpetersäure und elektrolysiert das Kupfer, wie S. 169 angegeben. In der abgegossenen Lösung muss Aluminium gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Die Legierung mit 3 Proz. Kupfer ist weiss, die mit 5 bis 10 Proz. goldgelb.

Legierung von Kupfer und Gold (Goldmünzen).

Hat man eine kleine Menge dieser Legierung mit Königswasser in Lösung gebracht, so verdampft man zur Trockne, nimmt mit wenig Salzsäure auf und versetzt mit etwas Natronlauge und 2 g Cyankalium. Unter den bei Gold (S. 184) angegebenen Bedingungen lässt sich Gold zuerst abscheiden, Kupfer bleibt in Lösung und wird nachher aus derselben Lösung mit starken Strömen ausgeschieden.

Die deutschen Goldmünzen enthalten 90 Proz. Gold, englische 91,66 Proz.; der Rest ist Kupfer.

Legierung von Blei und Zinn (Schnell-Lot).

0,3 bis 0,5 g der in kleine Stücke geschnittenen Legierung wird mit einem Gemisch von 6 ccm starker Salpetersäure und 3 ccm Wasser

behandelt, bis die Zersetzung vollendet ist. Man erhitzt dann zum Sieden, verdünnt mit 15 ccm Wasser, lässt absetzen, filtriert und wäscht aus. Die als Filtrat erhaltene Bleinitrat-Lösung kann nach weiterem Zusatz von etwas Salpetersäure direkt (nach S. 132) zur Bestimmung des Bleies zersetzt werden. Das Zinnoxyd wird als solches gewogen oder mit Schwefelammon in Lösung gebracht und das Zinn aus dieser Sulfosalz-Lösung (nach S. 149) abgeschieden.

Legierung von Blei, Zinn, Wismut (Rose's Metall).

Die zerkleinerte Legierung wird wie beim Schnell-Lot mit Salpetersäure behandelt, das abfiltrierte Zinnoxyd muss aber mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen werden, damit kein basisches Wismutnitrat beim Zinn bleibt. Da sich aus dem salpetersauren Filtrate Blei und Wismut nicht elektrolytisch trennen lassen, so ist man genötigt, diese Lösung mehrmals auf dem Wasserbade zur Sirupskonsistenz einzudampfen, mit Wasser zu versetzen, wieder einzudampfen u. s. w., bis der Salpetersäuregeruch verschwunden ist. Man versetzt mit schwacher Ammonnitrat-Lösung und filtriert das basische Wismutnitrat ab. Das Filtrat mit Salpetersäure versetzt, dient zur Ausscheidung des Bleies als Superoxyd. Zinn wird wie vorher bestimmt; der Wismutniederschlag wird entweder direkt geglüht und als Oxyd gewogen oder wieder gelöst und (nach S. 158) als Amalgam abgeschieden und bestimmt.

Legierung von Zinn, Blei, Wismut, Kadmium (Wood'sches Metall).

Eine Probe des Woodschen Metalles wird genau so behandelt wie das Rosesche Metall. Die vom basischen Wismutnitrat abfiltrierte Lösung enthält Blei und Kadmium. Bei genügendem Salpetersäurezusatz fällt nur Blei allein. In der abgegossenen Flüssigkeit wird das Kadmium nach einer der (S. 128) angegebenen Methoden bestimmt.

Legierung von Zinn und Quecksilber (Zinnamalgam).

Man löst einige Decigramme des Amalgams in der bei Schnell-Lot angegebenen Weise in Salpetersäure. Aus der salpetersauren Lösung kann Quecksilber direkt unter den (S. 141) angegebenen Bedingungen gefällt werden. Zinn wird wie vorher behandelt. Man kann aber auch bei gelinder Temperatur mit Königswasser lösen, das Chlor vertreiben, mit Ammoniak neutralisieren und mit Salmiak und Schwefelammon versetzen. Im Rückstand bleibt Schwefelquecksilber, welches in Lösung gebracht, von überschüssiger Säure befreit, nach

einer (S. 141) angegebenen Methode zersetzt wird. Die Zinnsulfosalz-Lösung ist direkt zur Elektrolyse fertig.

Legierung von Blei und Antimon (Hartblei. Letternmetall).

Diese Legierung enthält meist ausser Blei 18 bis 25 Proz. Antimon, etwas Kupfer und Eisen. Die einfachste Methode besteht darin, dass man 2,5 g der Legierung in einen $^1/_4$-Liter-Kolben bringt, 10 g Weinsäure, 15 ccm Wasser und 4 ccm starke Salpetersäure hinzugiebt und in der Wärme löst; die klare Lösung versetzt man mit 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt, lässt erkalten und füllt bis zur Marke auf. 50 ccm des Filtrates, entsprechend 0,5 g Substanz, werden mit Ätznatron stark alkalisch gemacht, mit 50 ccm gesättigter Natriumsulfid-Lösung versetzt, aufgekocht, sofort filtriert und das Filtrat heiss, wie bei Antimon (S. 146) angegeben, zur Ausscheidung des Antimons mit starken Strömen elektrolysiert. Zur Bestimmung des vorhandenen Kupfers löst man den Rückstand von der Schwefelnatrium-Behandlung in Salpetersäure, verdünnt, filtriert und scheidet Kupfer, wie (S. 106) angegeben, aus dieser Lösung aus. Soll zur Kontrolle auch die Menge des Bleies ermittelt werden, so kann man von Anfang an nur 0,5 g Substanz abwiegen und das mit Schwefelsäure ausgefällte Bleisulfat wägen, besser aber behandelt man die Lösung der Metalle direkt mit Ätznatrium und Schwefelnatrium. Der Rückstand, bestehend aus den Sulfiden des Bleies und Kupfers, wird dann in Salpetersäure gelöst und die Trennung und Ausfällung beider in der (S. 169) beschriebenen Weise vorgenommen.

Die zuerst angegebene Methode ist eine in der Praxis sehr häufig angewandte Art, die an Einfachheit die gewichtsanalytische wesentlich übertrifft.

Legierung von Antimon, Zinn, Arsen (Britanniametall).

Man löst die Legierung in Königswasser, dampft die überschüssige Säure ab und behandelt den Rückstand mit wenig Ätznatron und 50 ccm gesättigter Schwefelnatrium-Lösung, wodurch alle drei Metalle als Sulfide in Lösung gehen. Arsen ist in der höheren Oxydationsstufe vorhanden, kann aus dieser Lösung also nicht ausgeschieden werden. Zur Abscheidung des Antimons verfährt man, wie bei der Trennung von Antimon und Zinn (S. 186) angegeben ist. Zersetzt man nachher die abgegossene Natriumsulfid-Lösung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so fällt ein Niederschlag von Schwefelarsen, Schwefelzinn und Schwefel aus, der abfiltriert wird. Extrahiert man aus diesem durch Ammoniumkarbonat das

Arsen, so kann man den Rest in Schwefelammon lösen und direkt das Zinn aus dieser Lösung (nach S. 187) zur Abscheidung bringen. Arsen muss gewichtsanalytisch bestimmt werden. Das Arsen kann vor der Ausfällung des Antimons ausgezogen (oder in bestimmter Weise abdestilliert) werden, oder erst am Schluss in der von Zinn befreiten Lösung. In beiden Fällen wird Antimon aus der Natriumsulfid-Lösung gefällt und diese zur Bestimmung des Zinnes in der bei der Trennung von Antimon und Zinn (S. 186) angegebenen Weise in eine Ammonsulfid-Lösung umgewandelt und zersetzt.

Die Trennung dieser drei Metalle macht, wenn dieselben gewichtsanalytisch bestimmt werden sollen, ziemliche Schwierigkeiten; hier erweist sich die Elektrolyse als ein sehr schätzenswertes Hilfsmittel für analytisches Arbeiten.

Weichblei.

Das reine Kaufblei des Handels enthält immer noch Spuren anderer Metalle: Silber, Kupfer, Wismut, Eisen, Nickel, Zink, Zinn, Antimon, Arsen, die zusammen einige Hundertstel eines Prozentes ausmachen. Man bestimmt in diesem Falle nur die Verunreinigungen. Man löst 200 g des in kleinere Stücke zerschnittenen Bleies in einem 2-Liter-Kolben mit 325 ccm Salpetersäure und 1275 ccm Wasser im Sandbade auf; aus dieser Lösung scheidet man mit 62 ccm konzentrierter Schwefelsäure das Blei als Sulfat aus, lässt erkalten, füllt zur Marke auf und filtriert 1750 ccm ab, die in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft werden. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und auf ein Filter gebracht. Der Filterinhalt *A* wird mit 25 ccm gesättigter Natriumsulfidlauge ausgezogen. Das Filtrat *B* wird mit Salzsäure angesäuert und Schwefelwasserstoff eingeleitet; man trennt Niederschlag *C* von dem Filtrat *D*. Niederschlag *C* wird mit 25 ccm Natriumsulfid-Lösung behandelt, wodurch Antimon, Arsen, Zinn in Lösung gehen, und mit dem Auszuge von *A* vereinigt. Ist kein Arsen vorhanden, so scheidet man zunächst Antimon aus dieser Lösung aus und nach Umwandlung in Ammonsulfid-Lösung das Zinn, wie (S. 187) angegeben ist. Bei Gegenwart von Arsen zersetzt man die Sulfidlösung mit Schwefelsäure und entzieht zunächst den Sulfiden mit Ammoniumkarbonat das Arsen. Antimon und Zinn werden dann wieder in Schwefelnatrium gelöst und in angegebener Weise getrennt. Der Rückstand von *C* wird mit Königswasser gekocht, Chlorsilber abfiltriert und aus Cyankalium-Lösung Silber abgeschieden. (Besser wird Silber auf trockenem Wege bestimmt.) Das Filtrat wird mit

etwas Schwefelsäure zur Trockne verdampft, um den Rest von Blei abzuscheiden, mit Wasser ausgezogen, mit Ammoniak neutralisiert und mit Ammonkarbonat Wismut abgeschieden, welches (nach S. 158) als Amalgam bestimmt werden kann. Die ammoniakalische Lösung enthält Kupfer und Kadmium, die entweder (nach S. 167) getrennt werden, oder dadurch, dass man die Lösung mit 1 g Cyankalium und etwas Schwefelnatrium versetzt, wodurch Kadmiumsulfid sich abscheidet. Schwefelkadmium löst man in Salpetersäure, verdampft mit Schwefelsäure u. s. w. und bestimmt dasselbe elektrolytisch nach einer (S. 128) angegebenen Methode. Kupfer kann aus der Cyanidlösung direkt oder nach Zersetzung mit Schwefelsäure gefällt werden (S. 111 und 109). Die Flüssigkeit *D* von der Schwefelwasserstoff-Fällung wird gekocht, mit Bromwasser oxydiert und Natronlauge gefällt, wodurch Zink in Lösung geht und direkt aus dieser oder nach Umwandlung in eine andere Salzform elektrolytisch abgeschieden werden kann. Die Hydroxyde löst man in verdünnter Schwefelsäure, Eisen wird mit Ammoniak ausgefällt und in bekannter Weise titrimetrisch oder elektrolytisch bestimmt (bei Gewichtsanalyse würde man die Thonerde aus der Natronlauge als Eisen wägen). Die Nickel-Kobaltlösung wird mit Ammoniak versetzt und (nach S. 116) zersetzt. Die gefundenen Metallmengen berechnen sich auf 179,12 g Blei (da das Volum des entstandenen Bleisulfates in Rechnung gezogen werden muss).

Werkblei.

Die Menge der beigemischten Metalle beträgt 1 bis 4 Proz. Je nach dem Grade der Reinheit löst man 10 bis 50 g dieses Bleies in Salpetersäure und Wasser, und zwar nimmt man für je 10 g Blei 60 ccm Wasser und 16 ccm Salpetersäure. Durch Zusatz von 5 bis 10 g Weinsäure wird alles Antimon in Lösung gehalten. Für 10 g Blei genügen je 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure zum Ausfällen, für die Menge des Bleisulfates werden je 2,15 ccm Volum in Abzug gebracht. Die vom Bleisulfat abfiltrierte Flüssigkeit wird (der Weinsäure wegen) nicht bis ganz zur Trockne eingedampft und mit Ätznatron und Natriumsulfid behandelt. Der übrige Gang der Untersuchung ist derselbe, wie bei Weichblei angegeben ist.

Handels-Zink.

Das Zinkmetall des Handels enthält ausser Blei stets kleine Mengen Eisen, Kadmium, auch Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer. Um diese Verunreinigungen zu bestimmen, löst man eine grössere Menge des Metalles auf, und zwar je nach der Reinheit 20 bis 100 g. Man

bringt das Zink in Form von Bohrspänen oder kleinen Stücken in einen Erlenmeyer-Kolben, der mit Trichterrohr und Gasableitungsrohr versehen ist, übergiesst mit warmem Wasser und verdünnter Schwefelsäure und erwärmt, bis fast alles Zink gelöst ist. Die entwickelten Gase werden zur Absorption des etwa entweichenden Arsenwasserstoffes in Bromsalzsäure oder Wasserstoffsuperoxyd geleitet. Da Zink als ein sehr stark positives Metall alle andern Schwermetalle aus ihren Lösungen ausfällt, so scheiden sich auch im Kolben alle beigemengten Metalle als Metallschwamm ab; der Schwamm wird von der Säure nicht angegriffen, so lange als noch etwas metallisches Zink vorhanden ist. Man filtriert also den Metallschwamm ab, ehe noch der letzte Zinkrest in Lösung geht, der Metallschwamm enthält dann alle die oben erwähnten Metalle, mit Ausnahme des Arsens, welches aus der Bromsalzsäure nach dem Abdampfen des Broms durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wird. Den Metallschwamm löst man in Königswasser, verdampft die Salpetersäure und leitet Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung ein. Der Schwefelwasserstoff-Niederschlag wird mit Schwefelnatrium ausgezogen, Antimon und Zinn in der angegebenen Weise getrennt, der Rückstand, wie bei Weichblei (S. 208) angegeben, auf Blei, Kupfer, Kadmium, Wismut geprüft. Das Filtrat der Schwefelwasserstoff-Fällung enthält noch Eisen, Zink, event. Mangan, die in derselben Weise, wie oben angegeben, bestimmt werden. Ausserdem prüft man die abfiltrierte Zinklösung mit einigen Tropfen Permanganat auf Eisen.

Arsen, Antimon und Zinn kann auch in einer besonderen Probe bestimmt werden. Man löst in Königswasser, dampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, leitet Schwefelwasserstoff ein und zieht den Niederschlag mit Schwefelnatrium aus. Diese Lösung wird dann in der bei Britanniametall (S. 207) angegebenen Weise zersetzt, um die drei Metalle zu trennen.

Schwarzkupfer, Werkkupfer.

Schwarzkupfer ist kein reines Produkt, sondern eine Legierung von Kupfer mit kleinen Mengen Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Antimon, Arsen, Silber, Gold, Wismut. Die fremden Metalle betragen im Werkkupfer zusammen 0,4 bis 0,7 Proz. Man löst zur Bestimmung der fremden Metalle am besten zwei Stücke blankes Kupfer zu je ca. 25 g in einem Gemisch aus 200 ccm Wasser und 175 bis 180 ccm Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht), bis kein Rückstand mehr sichtbar ist. Diese Lösung wird mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, zur

Trockne verdampft, bis alle Schwefelsäure vertrieben ist, der Rückstand mit 20 ccm Salpetersäure und 350 ccm Wasser aufgenommen, und mit genau abgemessener Menge titrierter Salzsäure das (vorher besonders bestimmte) Silber ausgefällt. Nach längerem Absetzen filtriert man den aus Chlorsilber-, Blei- und Antimonsalzen bestehenden Niederschlag ab. Aus der salpetersauren Lösung fällt man das Kupfer durch den Strom an einem grösseren Platinkonus aus, der öfter gewechselt wird. Man unterbricht die Ausfällung, wenn die Flüssigkeit farblos erscheint, um die gleichzeitige Abscheidung von Arsen und Antimon zu verhindern. Die zweite Portion Kupfer wird ebenso behandelt, die rückständigen Lösungen werden vereint, zur Trockne verdampft, mit Salzsäure aufgenommen, filtriert und heiss Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis eine vollständige Fällung des Arsens eingetreten ist. Durch Filtration erhält man eine Flüssigkeit, welche die Metalle Eisen, Kobalt, Nickel, Zink enthalten kann und, wie beim Weichblei angegeben, geschieden wird, und einen Rückstand, hauptsächlich aus Antimon, Arsen bestehend, der ebenso wie der zuerst gefällte Chlorsilberniederschlag mit Schwefelnatrium zu behandeln ist. In den vereinigten Schwefelnatrium-Lösungen wird die Trennung der drei etwa vorhandenen Metalle, wie (S. 207) angegeben, bewerkstelligt. Den Rückstand bilden Schwefelblei, Schwefelsilber und Schwefelkupfer und event. Schwefelwismut. Man löst diese Metallsulfide in Salpetersäure, fällt Silber mit Salzsäure, Wismut mit Ammoniumkarbonat und trennt Blei und Kupfer in bekannter Weise (S. 169). Vorhandenes Wismut scheidet sich grösstenteils zusammen mit dem Kupfer anfangs aus. Man löst daher das Kupfer in Salpetersäure, versetzt reichlich mit konzentrierter Salzsäure und kocht, bis alle Salpetersäure entfernt ist; dann wird auch der Salzsäure-Überschuss weggekocht, mit viel kochendem Wasser verdünnt, der Niederschlag von basischen Wismut- und Kupfersalzen nach längerem Stehen abfiltriert und in salpetersaurer Lösung mit kohlensaurem Ammon getrennt.

Reines Elektrolytkupfer wird in derselben Weise behandelt, nur müssen womöglich noch grössere Mengen in Arbeit genommen werden.

Gaarkupfer.

Gaarkupfer enthält ausser den Metallen wie Schwarzkupfer noch Kupferoxydul, welches in einer besonderen Probe bestimmt wird. Man schüttet einige Gramm des Probegutes in 100 bis 150fache Menge Wasser, die etwas mehr Silbernitrat enthält, als zur Um-

setzung des Kupfers erforderlich ist; Kupferoxydul setzt sich nämlich mit Silbernitrat zu Silber, basischem und neutralem Kupfernitrat um, letzteres bleibt in Lösung. Den Niederschlag löst man in Salpetersäure und trennt das Silber vom Kupfer in der (S. 169) angegebenen Weise. $2\,Ag = Cu_2\,O$.

Handels-Zinn, Stanniol.

Zinn des Handels ist immer mit Antimon, auch Arsen, ferner Blei, Eisen, Kupfer, verunreinigt. Man löst eine Menge in Königswasser, dampft zur Trockne ab, nimmt mit Salzsäure auf und leitet Schwefelwasserstoff ein. Im Filtrat wird Eisen bestimmt. Der Rückstand wird mit Schwefelnatrium ausgezogen. In Lösung gehen Antimon, Arsen, Zinn, die durch Elektrolyse getrennt werden, wie (S. 207) ausgeführt ist. Nur kann das ausgeschiedene Antimon bei längerer Dauer zinnhaltig fallen, man löst es deshalb noch einmal und wiederholt die Trennung. Die Schwefelmetalle im Rückstande: Blei und Kupfer, werden in Salpetersäure gelöst und in bekannter Weise getrennt (S. 169).

Roheisen, Stahl, Eisenerze.

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Eisenerze und Eisensorten ist die Elektrolyse nur soweit im Gebrauch, als es sich um die Bestimmung des Blei- und Kupfergehaltes handelt. Zu diesem Zwecke löst man 5 bis 10 g Substanz in Salzsäure, dampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, filtriert heiss, leitet Schwefelwasserstoff ein und verwendet den in Salpetersäure gelösten Niederschlag zur Elektrolyse von Kupfer und Blei (S. 169).

Würfelnickel.

Das Handelsprodukt enthält ausser Beimengungen von Kupfer, Arsen, Antimon, Eisen, Kobalt, noch Kohle und Schwefel. Man löst das Metall in Königswasser, dampft ab, nimmt mit Salzsäure auf, filtriert, leitet Schwefelwasserstoff ein, behandelt und trennt den Schwefelwasserstoff-Niederschlag, wie bei den vorhergehenden Metallen angegeben ist. Das Filtrat dampft man ein, oxydiert mit Bromwasser, nimmt mit verdünnter Schwefelsäure auf und fällt bei wenig Eisen mit Ammoniak, oder versetzt bei viel Eisen die salzsaure Nickel-Eisenlösung mit Soda bis zur Neutralisation, giebt freie Essigsäure hinzu und fällt Eisen als basisches Acetat. Eisen wird gewichtsanalytisch oder (nach S. 113) elektrolytisch bestimmt, die Menge des Nickels und Kobalts nach S. 116. Die Trennung beider muss gewichtsanalytisch vorgenommen werden.

Nickelspeise, Nickelstein.

Nickelspeise besteht in der Hauptsache aus einer Verbindung von Nickel, Eisen, Kupfer, Kobalt mit Arsen und Schwefel. Man löst ein Gramm der feingeriebenen Speise in rauchender Salpetersäure oder Königswasser, dampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure und Wasser auf und leitet in die heisse Lösung Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten ein. Der Kupfer- und Arsen-Niederschlag setzt sich rasch ab. Man löst ihn in wenig Salpetersäure. Diese Lösung könnte man in eine ammoniakalische umwandeln und Kupfer von Arsen nach S. 174 trennen. Praktischer aber ist es, die salpetersaure Lösung mit Alkali und Schwefelnatrium zu behandeln; in Lösung gehen Antimon und Arsen, die (nach S. 185) getrennt werden, Kupfer bleibt zurück, wird in Salpetersäure gelöst und (wie S. 106 angegeben) gefällt. Das Kobalt, Nickel, Eisen enthaltende Filtrat wird zur Trockne verdampft unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali. Ist wenig Eisen vorhanden, bis etwa 4 Proz., so nimmt man mit Schwefelsäure auf, übersättigt mit Ammoniak, filtriert das Eisenhydroxyd und bestimmt dasselbe durch Glühen oder durch Elektrolyse. Das Filtrat wird (nach S. 116) zur Ausscheidung des Nickels elektrolysiert. Ist viel Eisen vorhanden, so löst man den Eindampfrückstand in wenig Salzsäure, macht mit Sodalösung alkalisch, löst mit Essigsäure und fällt durch Kochen das Eisen als basisch essigsaures Salz aus. Nickel sowohl wie Eisen werden dann in der angegebenen Weise bestimmt.

Nickelstein aus dem Bleihüttenbetrieb enthält ganz dieselben Bestandteile wie die Nickelspeise, kann also auch ähnlich behandelt werden. Da aber meist nur der Kupfer- und Nickelgehalt von Belang ist, so lässt sich für diesen Fall ein abgekürztes Verfahren einschlagen. Man löst ein Gramm der fein geriebenen Substanz in 15 bis 20 ccm Bromsalzsäure und dampft mehrere Male damit zur Trockne ein, um Arsen zu verflüchtigen. Dann nimmt man mit einigen Kubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure auf, dampft ab bis zum Auftreten weisser Dämpfe, nimmt mit Wasser auf, leitet Schwefelwasserstoff ein und filtriert. Der Schwefelwasserstoff-Niederschlag wird geglüht, um event. noch vorhandene Reste von Schwefelarsen und Antimon zu verjagen, dann in Salpetersäure gelöst, filtriert und in dieser Lösung Kupfer elektrolytisch ausgefällt. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage wird mit Bromwasser oxydiert, Eisen mit Ammoniak abgeschieden und abfiltriert (was event. wieder gelöst und wiederholt gefällt werden muss), das Filtrat verdampft

und mit Ammonchlorid geglüht, um Zink als Zinkammonchlorid zu entfernen. Der Rückstand, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht, wird mit Ammoniak übersättigt und Nickel aus dieser Lösung (nach S. 116) abgeschieden.

Nickelhaltiger Magnetkies, arsenhaltige Kobalt- und Nickelerze, abgeröstete Kobaltschliche aus den Blaufarbenwerken und andere Nickel-Hüttenprodukte.

Diese Substanzen werden in ganz ähnlicher Weise behandelt, wie bei Nickelstein und Speise angegeben ist.

Kupfer- und Bleistein.

Die Kupfer- und Bleisteine enthalten ausser etwas Blei und Kupfer viel Eisen, Schwefel, Kieselsäure. Es genügt in den meisten (praktischen) Fällen, den Kupfer- und Bleigehalt zu kennen. Man löst zu diesem Zwecke 1 g feingeriebene Substanz in 30 ccm Salpetersäure, kocht auf, verdünnt mit heissem Wasser, filtriert und elektrolysiert, indem man die grössere Elektrode als Anode nimmt. Blei scheidet sich auf dieser als Superoxyd ab. Ist die Bleiausscheidung beendet, so taucht man die Elektrode mit dem Kupferniederschlage in die abgegossene salpetersaure Flüssigkeit, worin sich das Kupfer sofort löst. Man dampft dann mit Schwefelsäure zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und fällt das Kupfer durch Kochen mit Natriumthiosulfat oder mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird geglüht, in Salpetersäure gelöst und Kupfer aus dieser Lösung elektrolytisch ausgefällt. Die direkte Elektrolyse des Kupfers ist nicht angängig, da Spuren von Antimon, Arsen, Silber mit in den Niederschlag fallen würden, und da ferner die grossen Eisenmengen störend wirken.

Kupferhaltige Kiese, Abbrände.

In kupferhaltigen Kiesen und unausgelaugten oder gelaugten Abbränden handelt es sich nur meist um die Bestimmung des Kupfers. Man behandelt deshalb ca. 5 g mit Salzsäure, der nachher Salpetersäure zugegeben wird, bis alles Lösliche gelöst ist; man dampft dann zur Vertreibung der Salpetersäure ziemlich weit ein, filtriert die verdünnte salzsaure Lösung und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag enthält die Sulfide von Blei, Kupfer, Arsen, die in der vorher angegebenen Weise getrennt werden.

Kupferaschen, Spursteine, Gekrätze, Flugstaub, Schlacken.

Aus den Kupferaschen und einigen andern Produkten kann das Kupfer ohne weiteres mit Salpetersäure ausgezogen und aus dieser

Lösung abgeschieden werden. Erze, Steine, Gekrätze, die sich nicht in Salpetersäure lösen, werden in der Weise behandelt, wie das bei Kupferstein (S. 214) erläutert ist.

Bleiglanz.

Bleiglanz besteht zur Hauptsache aus Schwefelblei, enthält aber daneben immer etwas Kupfer, Eisen, Silber, Antimon, Arsen, auch Zink. Einen Bleiglanz mit wenig Antimon behandelt man mit starker Salpetersäure, nach beendeter Oxydation dampft man die von der Gangart abfiltrierte Lösung ab, nimmt mit Salzsäure und heissem Wasser auf und leitet heiss Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Absetzen des Niederschlages filtriert man. Der Niederschlag wird mit Ammoniumkarbonat ausgezogen (Arsen), dann mit Schwefelnatrium behandelt zur Antimonbestimmung, und schliesslich der Rückstand in Salpetersäure gelöst und (bei Einwage von mehr als 1 g Substanz nur ein Teil) zur Bestimmung des Bleies und Kupfers elektrolysiert. Bei stark antimonhaltigen Bleierzen behandelt man eine besondere Probe von einigen Grammen mit Salpeter- und Weinsäure, bringt die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum, nimmt einen Teil davon, fällt mit Schwefelsäure das Blei als Bleisulfat heraus, macht das Filtrat mit Ätznatrium alkalisch und versetzt mit 50 ccm Schwefelnatrium. Diese Lösung wird dann in der (S. 146) angegebenen Weise zersetzt. Die von dem ersten Schwefelwasserstoff-Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthält Eisen, Zink, sie wird mit Bromwasser oxydiert, Eisen mit Ammoniak gefällt und das Zink titriert oder nach einer S. 123 angegebenen Weise bestimmt. Silber bestimmt man am genauesten auf trockenem Wege. Sehr häufig schlägt man den Weg ein, dass man die einzelnen Metalle nicht in derselben Menge Substanz bestimmt. Im allgemeinen verfährt man dann so, dass man die salpetersaure Auflösung mit Schwefelsäure direkt zur Trockne verdampft, wodurch die Gangart und das Blei aus der Lösung entfernt werden.

Gerösteter Bleiglanz wird genau wie Bleiglanz behandelt, nur löst man direkt mit Königswasser, verdampft zur Trockne, nimmt öfter mit Salzsäure und heissem Wasser auf und behandelt wie oben angegeben.

Fahlerze.

Die verschiedenen Fahlerze enthalten Arsen, Antimon, Kupfer, Blei, Zink, Eisen, Silber. Man löst 1 g Substanz bei Abwesenheit von Arsen in 15 ccm Königswasser, sonst in 10 ccm Salpetersäure,

dampft zur Trockne ab, nimmt mit Salzsäure und Wasser auf und behandelt die Lösung zur Trennung der Metalle wie bei Bleiglanz. Silber bleibt im Filterrückstand, sein Gehalt wird am besten in einer grösseren Menge auf trockenem Wege ermittelt.

Zinnstein.

Zinnstein besteht in der Hauptsache aus Zinnoxyd und Eisenoxyd. Man schmilzt die fein geriebene Probe mit 3 Teilen Soda und 3 Teilen Schwefel. Die erkaltete Schmelze laugt man mit Wasser aus, versetzt das Filtrat mit Schwefelnatrium-Lösung und verfährt, wie bei Handelszinn angegeben ist (S. 212). Der Rückstand aus der Schmelze enthält Eisen und andere verunreinigende Metalle, und wird, wie früher angegeben, getrennt.

Grauspiessglanz.

Grauspiessglanz ist ein Schwefelantimon, welches mit Eisen, Blei, Kupfer, Arsen verunreinigt ist. Die fein geriebene Substanz wird mit Soda und Schwefel geschmolzen wie der Zinnstein. Die Schmelze wird ausgelaugt, die Lauge mit Schwefelnatrium-Lösung versetzt und Antimon (nach S. 145) ausgeschieden. In der von Antimon befreiten Flüssigkeit wird Arsen bestimmt. Der Laugerückstand enthält Blei, Kupfer, Eisen; man löst ihn in Salpetersäure, filtriert und trennt Kupfer und Blei wie auf S. 169 angegeben. In Lösung bleibt Eisen, welches nach der Umwandlung von Nitrat in Sulfat (nach S. 113) bestimmt wird.

Die Zusammenstellung der angewandten Beispiele macht durchaus keinen Anspruch darauf erschöpfend zu sein, in welchen Fällen bei der Analyse von Legierungen, Hüttenprodukten, Metallen, Erzen, die Elektrolyse gebraucht werden kann und gebraucht wird. Die Beispiele sollen nur zeigen, in welcher Weise die Elektrolyse als brauchbares analytisches Hülfsmittel einspringen kann. Aus Zweckmässigkeitsgründen geht immer eine chemische Trennung neben der elektrolytischen her. In richtiger Weise gehandhabt, kommt der Elektrolyse in der analytischen Chemie ein selbständiger Platz neben Gewichts- und Massanalyse zu.

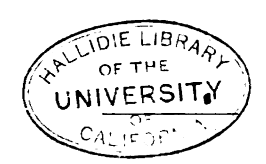
Anhang.

Theoretische Gehalte der bei den Übungsbeispielen gebrauchten Metallsalze.

Salz	Formel	Gehalt		
Antimonyltartrat (Brechweinstein)	$C_4H_4(SbO)KO_6 + {}^1/_2 H_2O$.	= 36,14	Proz.	*Sb*,
Eisenoxydulsulfat	$FeSO_4 + 7H_2O$	= 20,14	»	*Fe*,
Eisenoxydul-Ammonsulfat (Mohrsches Salz)	$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$	= 14,28	»	»
Eisenoxyd-Kalium-sulfat (Eisenalaun)	$Fe(SO_4)_3K_2SO_4 + 24H_2O$.	= 11,12	»	»
Eisenoxyd-Kalium-oxalat	$Fe_2(C_2O_4)_3 3K_2C_2O_4 + 6H_2O$	= 11,40	»	»
Goldchlorid . . .	$AuCl_3 + 2H_2O$	= 57,98	»	*Au*,
Gold-Kaliumchlorid	$AuCl_3KCl + 3H_2O$ . . .	= 42,05	»	»
Bleinitrat . . .	$Pb(NO_3)_2$	= 62,54	»	*Pb*
		= 72,21	PbO_2,	
Kadmiumsulfat . .	$CdSO_4 + 4H_2O$	= 40,00	Proz.	*Cd*,
Kobaltsulfat . . .	$CoSO_4 + 7H_2O$	= 20,92	»	*Co*,
Kobaltchlorid . .	$CoCl_2 + 6H_2O$	= 24,71	»	»
Kupfersulfat. . .	$CuSO_4 + 5H_2O$	= 25,33	»	*Cu*,
Kupferchlorid . .	$CuCl_2 + 2H_2O$	= 37,06	»	»
Mangansulfat . .	$MnSO_4 + 7H_2O$	= 19,85	»	*Mn*
		= 31,40	MnO_2,	
Mangannitrat . .	$Mn(NO_3)_2 + 6H_2O$ . . .	= 19,16	»	*Mn*
		= 30,31	MnO_2,	
Nickelsulfat . . .	$NiSO_4 + 7H_2O$	= 20,94	Proz.	*Ni*,
Nickelchlorid . .	$NiCl_2 + 6H_2O$	= 24,72	»	»

Quecksilberchlorid	$HgCl_2$	$= 73{,}80$	Proz.	Hg,
Silbernitrat . . .	$AgNO_3$	$= 63{,}52$	»	Ag,
Platinchlorid . .	$PtCl_4 + 5\,H_2O$	$= 45{,}56$	»	Pt,
Platinkaliumchlorid	K_2PtCl_6	$= 40{,}00$	»	»
Wismutnitrat . .	$Bi(NO_3)_3 + 5\,H_2O$	$= 42{,}91$	»	Bi,
Zinnchlorür . . .	$SnCl_2 + 2\,H_2O$	$= 52{,}04$	»	Sn,
Zinksulfat . . .	$ZnSO_4 + 7\,H_2O$	$= 22{,}68$	»	Zn.

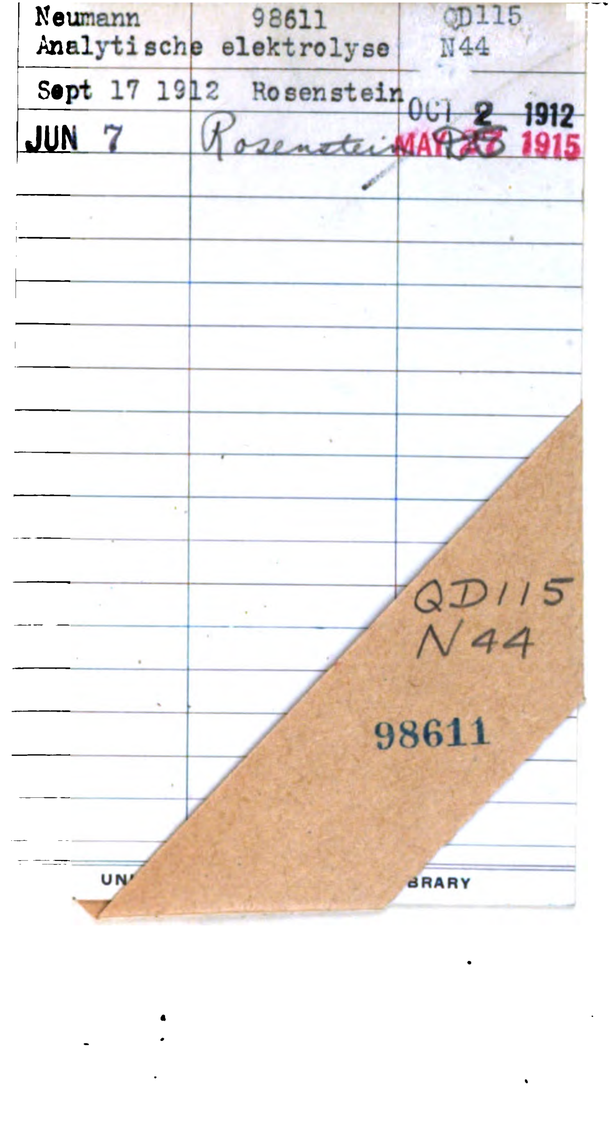
Sach-Register.



Druckfehler-Berichtigung.

Auf Seite 54, vorletzte Zeile, muss es „Leistungen" statt „Leitungen" heissen.




Neumann
98611
QD115
Analytische elektrolyse
N44
Sept 17 1912 Rosenstein
OCT 2 1912
JUN 7
Rosenstein
MAY 1915
QD115
N44
98611

